



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 H01M 10/36, 4/62</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/12221</p> <p>(43) 国際公開日 1999年3月11日(11.03.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03912</p> <p>(22) 国際出願日 1998年8月31日(31.08.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/238705 1997年9月3日(03.09.97)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社(MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP) ジェイエスアール株式会社(JSR CORPORATION)(JP/JP) 〒104-8410 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 高田和典(TAKADA, Kazunori)(JP/JP) 〒547-0044 大阪府大阪市平野区平野本町5丁目4番6号 Osaka, (JP) 岩本和也(IWAMOTO, Kazuya)(JP/JP) 〒593-8304 大阪府堺市家原寺町2丁目19番20号 Osaka, (JP)</p>	<p>近藤繁雄(KONDO, Shigeo)(JP/JP) 〒573-1111 大阪府枚方市楠葉朝日1丁目16番14号 Osaka, (JP) 安田直史(YASUDA, Naoshi)(JP/JP) 〒300-0033 茨城県土浦市川口2-13-28-609 Ibaraki, (JP) 真坂房澄(MASAKA, Fusazumi)(JP/JP) 〒305-0045 茨城県つくば市梅園2-18-33 紫峰レジデンスM1-1 Ibaraki, (JP) 竹内安正(TAKEUCHI, Yasumasa)(JP/JP) 〒227-0054 神奈川県横浜市青葉区しらとり台22-32 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東島隆治, 外(HIGASHIMA, Takaharu et al.) 〒530-0001 大阪府大阪市北区梅田3丁目2-14 大弘ビル 東島・石井特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: SOLID ELECTROLYTIC MOLDINGS, ELECTRODE MOLDINGS, AND ELECTROCHEMICAL ELEMENTS</p> <p>(54)発明の名称 固体電解質成型体、電極成型体および電気化学素子</p> <p>(57) Abstract Solid electrolytic moldings and electrode moldings each having excellent electrochemical properties and a high moldability. The binders used for these moldings are hydrogenated block copolymers obtained by hydrogenating a linear or branched block copolymer comprising (A) a polybutadiene block having a 1,2-vinyl bond content of not higher than 15 % and (B) a butadiene (co)polymer block comprising 50 to 100 % by weight of butadiene and 0 to 50 % by weight of another monomer, wherein the 1,2-vinyl bond content of butadiene is 20 to 90 %, and the weight ratio of (A) to (B) is 5/95 to 70/30.</p> <div data-bbox="705 1267 1317 1696"> <p>インピーダンス/Ω</p> <p>周波数/Hz</p> <p>c ○ 水素添加ブロック共重合体</p> <p>d △ ポリテトラフルオロエチレン</p> </div> <p>a ... IMPEDANCE/Ω</p> <p>b ... FREQUENCY/Hz</p> <p>c ... HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER</p> <p>d ... POLYTETRAFLUOROETHYLENE</p>		

(57)要約

優れた電気化学性能と高い成型性を有する固体電解質成型体および電極成型体が開示されている。これら成型体の結着剤として、(A) 1, 2-ビニル結合含量が15%以下であるポリブタジエンからなるブロックと、(B) ブタジエン50~100重量%と他の単量体0~50重量%からなり、かつブタジエン部の1, 2-ビニル結合含量が20~90%であるブタジエン(共)重合体からなるブロックとからなり、かつ(A)/(B)=5/95~70/30重量%である直鎖または分岐状のブロック共重合体を水素添加した水素添加ブロック共重合体が用いられる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CC	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボワール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

固体電解質成型体、電極成型体および電気化学素子

技術分野

本発明は、電気化学素子、ならびにこの電気化学素子に用いられる固体電解質成型体、および電極成型体に関する。さらに詳しくは、電気化学素子を構成する電解質材料、電極材料に高分子化合物を添加することで、これら電気化学素子構成材料を保持した成型体ならびにこれら成型体を用いて構成した電気化学素子に関する。

背景技術

電池をはじめとする電気化学素子は、イオンの移動が生じる電解質層と、イオンの移動とともにイオンへの電子の授受が行われる電極層より構成される。これら電解質層と電極層に対し、高分子化合物は下記の目的で添加される。

1) 電解質層への添加

一般に電解質は、溶媒に支持塩を溶解させた液体であり、この液体を格納する容器を必要とすることから、電気化学素子を小型化・薄型化することが困難である。この課題を解決するために、従来の液体電解質に代えて固体電解質を用いた全固体電気化学素子の研究が行われて

いる。

また、電気化学素子として特にリチウム電池は、リチウムの原子量が小さく、かつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として盛んに研究が行われ、現在ではポータブル機器の電源として広範囲に用いられるに至っている。

その一方、リチウム電池の汎用化につれて、含有活物質の増加による内部エネルギーの増加と、さらに電解質に用いられている可燃性物質である有機溶媒の含有量の増加により、電池の安全性に対する関心が近年クローズアップされてきている。

リチウム電池の安全性を確保するための方法としては、有機溶媒電解質に代えて不燃性の物質である固体電解質を用いることが極めて有効である。そのため、リチウム電池には、上記の小型化・薄型化に加えて、高い安全性を確保するためにも固体電解質を用いることが重要である。

このような電池に用いられるリチウムイオン伝導性の固体電解質としては、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、あるいはこれらの誘導体などが知られている。さらに、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 等のリチウムイオン伝導性硫化物非晶質固体電解質や、これらのガラスに LiI などのハロゲン化リチウム、あるいは Li_3PO_4 などのリチウム塩をドーピングしたリチウムイオン伝導性固体電解質は、

$10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の高いイオン伝導性を示すことが知られている。

これら無機の固体電解質に対して、有機物からなる高分子固体電解質は、リチウム塩と有機高分子化合物の溶液より溶媒を蒸発させることにより得られる。この高分子固体電解質は、無機の固体電解質に比べて薄膜化が容易であり、また得られる固体電解質薄膜も可撓性を有するなど加工性に富むものである。

また近年、可撓性あるいはゴム弾性を有する固体電解質として、上記の高分子固体電解質に比べて極めて高濃度のリチウムイオン伝導性を有する無機塩と高分子よりなる "polymer in salt" 型と名付けられた新規な固体電解質の提案が提案されている (C. A. Angell, C. Liu, and E. Sanchez, Nature, vol. 362, (1993) 137)。

また、液体電解質を用いた電気化学素子においても、電解質層にはセパレータとして通常多孔性の高分子化合物が用いられている。セパレータは、電極間の電子的な接触を機械的に防止するとともに、液体電解質を保持する補液性に優れ、電気化学素子の中において、化学的に安定である必要があり、さらに電極と接触した状態で用いられることから、電気化学的にも安定であることが要求される。

2) 電極層への添加

電極は、電極活物質を成型し集電体に接触させること

で構成される。電極活物質を単に加圧成型法により成型した場合には、電極活物質粒子間の凝集力は、主としてファンデルワールス力のみである。しかしながら、通常の電気化学素子は、電解質として液体を用いているため、このように加圧成型法のみにより構成した電極成型体を液体電解質中に浸漬した場合には、液体分子が電極活物質粒子表面に吸着することで、活物質粒子間の凝集力が低下し、電極活物質粒子が電極成型体より液体電解質中に脱落し、電極成型体の形状を保持することができない。そのため、電極の成型性を高めるために、電極成型体には結着剤として一般的には高分子化合物が加えられる。

電気化学素子の電解質層あるいは電極層へは、上記の目的で高分子化合物が添加されるが、これら従来の技術は下記の問題を有している。

上記の無機固体電解質は、セラミックあるいはガラスであり、一般的に電池へ応用する際には、粉碎した固体電解質粉末を加圧成型したペレットとして用いられる。しかしながら、得られるペレットは、固く脆いものであるため、加工性に乏しく、薄型化が困難であるという問題を有していた。

一方、有機物からなる固体電解質は、そのイオン伝導度が室温で 10^{-4} S/cm 以下の低いものであり、実用のリチウム電池用電解質としては不十分なものであった。この問題を解決するために、可塑剤を加えることによりイオン伝導性を高めた高分子固体電解質の提案もなされ

ている。しかし、可塑剤は本来可燃性のものであり、可塑剤を加えることによりリチウムイオンの輸率が低下し、あるいはリチウム負極との反応性が低下するなどの問題が逆に発生する。そして、可塑剤の添加如何にかかわらず、これら有機の固体電解質は、リチウム電池用の電解質としては十分な性能を有するものとは言い難いものであった。

また、上記の "polymer in salt" 型の固体電解質の伝導度は、ほとんどが 10^{-4} S/cm 以下の低いものであり、リチウム電池用の電解質として十分なイオン伝導度を有するものとはいえないものであった。また、無機塩として $\text{AlCl}_3 - \text{LiBr} - \text{LiClO}_4$ などの室温熔融塩を用いた場合、高いイオン伝導性を示すものの、電気化学的なアルミニウムの還元が生じやすく、リチウム電池用の電解質として適したものとはいえなかった。

先に述べたように、電極成型体は、電極活物質に結着剤として高分子化合物を混合した混合物より構成される。高分子化合物は、一般的に電気絶縁性のものであり、イオンの移動を阻害しやすく、電極／電解質界面で生じる電気化学反応、さらには電極中のイオン拡散を阻害する。そして、成型性を高めるため高分子化合物の混合比を高めた場合には、電気化学素子の作動特性が低下しやすいという問題を有していた。

また、電極成型体は、電極活物質、結着剤、および電

極内の電子伝導性を高めるために必要に応じて加えられる電子伝導性物質の混合物を分散媒中で混合したスラリーを、集電体に充填あるいは塗布し、分散媒を蒸発させることにより構成される。スラリーの塗工性、充填性を高めるためには、結着剤として用いられる高分子化合物は、用いる分散媒に可溶性のものであることが好ましい。

電解質として固体電解質を用いた場合には、電極活物質粒子の電解質中への脱落は防止される。しかしながら、その際も電極成型体を単に電極活物質、あるいは反応表面積を大きなものとするために電極活物質と固体電解質を混合した混合物の加圧成型体とした場合には、電極成型体は堅く脆い加工性に乏しいものとなり、電気化学素子の構成が困難なものとなるという問題を有していた。

さらに、電解質として固体電解質を用いた場合には、電極活物質との接触界面が、固体／固体の界面となるため、液体電解質を用いた場合に比べ電極活物質と電解質の接触面積が小さなものとなる。そのため、電極反応抵抗が大きなものとなる傾向にある。さらに、成型性を高めるために、電気絶縁性の高分子化合物を加えた場合、その傾向はさらに顕著になる。そのため、電極反応速度が低下しやすいという問題を有していた。

また、電気化学素子の一例としてリチウム電池を挙げると、電極活物質として正極にリチウムコバルト酸化物 (Li_xCoO_2)、負極に黒鉛などがそれぞれ用いられる。これらは粉末として得られるため、先にも述べたよ

うに加圧成型されただけの電極成型体としてリチウム電池に用いると、電極構成粒子間に液体の電解質が侵入して電極が膨潤し、形状を保つことが困難であり、また電気的な接触も失われやすいという問題を有していた。

さらに、 Li_xCoO_2 は、酸素、リチウム、コバルトの各々の三角格子が $\text{O}-\text{Li}-\text{O}-\text{Co}-\text{O}-\text{Li}-\text{O}$ の順で積み重なった構造を有しており、リチウムイオンは CoO_2 の層間に存在する。さらに、リチウムイオン伝導性の電解質中での電気化学的な酸化還元反応により、リチウムイオンが CoO_2 層間に入出入りする。その結果、 CoO_2 層間の電気的な相互作用の大きさが変化し、層間に伸び縮みが生じ、電極に体積変化が生じる。そのため、充放電を繰り返すごとに電極を構成する粒子間の接合が失われやすく、充放電サイクルにともない容量が低下するなどの問題を有していた。

以上、電極活物質として Li_xCoO_2 について説明したが、リチウム電池用の活物質として従来用いられてきた物質あるいは今後の応用が期待されている活物質としては、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 MnO_2 などの遷移金属酸化物、 Li_xTiS_2 などの遷移金属二硫化物、あるいは黒鉛層間化合物、フッ化黒鉛などが挙げられる。これらの材料を用いた場合にも、同様の問題が生じる。

また、電解質として固体電解質を用いた場合には、先にも述べたように固体電解質と電極活物質間の接触面積が小さなものとなる傾向にある。そのため、電池の充放

電にともなう電極活物質の体積変化が生じた場合には、活物質と電解質間の接合がより失われやすい。さらには、電池材料のすべてが堅い固体で構成される結果、充放電の際には電極活物質の体積変化を吸収する弾性体が電池内部に存在しないため、電池サイズの変化や、これにともなう電池封口部の封口不良などが生じるおそれがある。

本発明の目的は、以上の課題を解決し、高いイオン伝導性をはじめとする優れた電気化学特性を示し、さらに可撓性を有し加工性に優れた、固体電解質成型体を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、優れた作動特性を示す電気化学素子を構成することができ、成型性、加工性に優れた電極成型体を提供することである。

本発明のさらなる目的は、これらの電気化学素子の作動中における電極活物質の体積変化に起因する課題を解決し、安定して作動する電気化学素子を提供することである。

発明の開示

本発明の固体電解質成型体は、(A) 1, 2-ビニル結合含量が15%以下であるポリブタジエンからなるブロックと、(B) ブタジエン50~100重量%と他の単量体0~50重量%からなり、かつブタジエン部の1, 2-ビニル結合含量が20~90%であるブタジエン(共)重合体からなるブロックとからなり、かつ(A)

／（Ｂ）＝５～７０／９５～３０重量％である直鎖または分岐状のブロック共重合体を水素添加して得られる水素添加ブロック共重合体、および固体電解質よりなる。

また、本発明の電極成型体は、電極活物質、および前記の水素添加ブロック共重合体より構成される。

本発明の電気化学素子は、一对の電極と電解質層を具備し、前記一对の電極と電解質層の少なくとも一つを、上記の水素添加ブロック共重合体を含む構成とする。

本発明の主たる成分の一つである水素添加ブロック共重合体は、１，２－ビニル結合含量が１５％以下であるポリブタジエンブロック（Ａ）（以下、ブロックＡという）を少なくとも１個、ブタジエン５０～１００重量％と他の単量体０～５０重量％からなり、かつブタジエン部の１，２－結合含量が２０～９０％であるブタジエン（共）重合体（以下、ブロックＢという）を少なくとも１個有し、かつ分子中のブロックＡとブロックＢの割合が５～７０／９５～３０（重量％）である直鎖または分岐状のブロック重合体（以下、未水添ブロック重合体という）を、９０％以上水添して得られる水素添加ブロック重合体である。

水素添加ブロック重合体は、水素添加によりブロックＡが結晶性のポリエチレン類似構造ブロックとなり、ブロックＢがオレフィン骨格のゴム状ブロックとなる。

ここで、固体電解質成型体の固体電解質として、リチウムイオン伝導性固体電解質が用いられる。

また、固体電解質として、非晶質固体電解質が用いられる。

リチウムイオン非晶質固体電解質としては、硫化物を主体とするもの、特にケイ素を含有するものが好適に用いられる。

また、固体電解質成型体は、電子絶縁性の構造体を含むことができる。

電極成型体は、リチウムイオン伝導性無機固体電解質を含むことが好ましい。

リチウムイオン伝導性無機固体電解質としては、硫化物を主体とした非晶質のものが好適に用いられる。

また、電極成型体は構造体を含むことが好ましく、構造体は電子伝導性のものがより好ましい。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例における電極成型体の電気化学特性の評価装置の概略構成を示す縦断面図である。

第2図は同実施例および比較例における電極成型体の、交流インピーダンススペクトルを示す図である。

第3図は本発明の他の実施例における電極成型体の電気化学特性の評価装置の概略構成を示す縦断面図である。

第4図は同実施例および比較例における電極成型体の、交流インピーダンススペクトルを示す図である。

第5図は本発明のさらに他の実施例におけるリチウム電池の縦断面図である。

第 6 図は同実施例および比較例におけるリチウム電池の充放電サイクル特性を示した図である。

第 7 図は本発明の他の実施例における全固体リチウム電池の縦断面図である。

第 8 図は同実施例および比較例における全固体リチウム電池の充放電サイクル特性を示した図である。

第 9 図は本発明のさらに他の実施例におけるエレクトロクロミック表示素子の表示極の縦断面図である。

第 10 図は同表示素子の縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、高分子化合物として、結晶性のポリエチレン類似構造ブロックとオレフィン骨格のゴム状ブロックを有する水素添加ブロック共重合体を用いることにより、無機固体電解質粒子間、電極活物質粒子間、電極活物質／電解質界面などの電気化学素子を構成する物質の間でのイオンの移動を容易にし、固体電解質成型体、電極成型体などに高い成型性と可撓性を付与し、加工性を高めることができることを見いだしたことに基づく。

例えば、無機の固体電解質に可撓性を付与するために、高分子化合物を混合すると、無機固体電解質粒子の表面は、絶縁性の高分子化合物に覆われた状態となる。その結果、固体電解質粒子間のイオン伝導が阻害され、得られるイオン伝導性無機固体電解質と高分子化合物の複合体のイオン伝導度は低いものとなる。しかしながら、高

分子化合物として本発明による結晶性のポリエチレン類似構造ブロックとオレフィン骨格のゴム状ブロックを有する水素添加ブロック重合体を用いることで、高いイオン伝導性を大きく損なうことなく、固体電解質粒子間の結着性を高め、固体電解質の成型体に可撓性などを付与することができる。

本発明の水素添加ブロック共重合体は、結晶性のポリエチレン類似構造ブロックを導入することにより、少量の添加でも可撓性を付与することが可能となり、高い導電率を有するリチウムイオン伝導性成型体を得ることができる。

以下本発明につき詳細に説明する。

水素添加前のブロックAの1, 2-ビニル結合含量は、水素添加後、ブロックAに起因する融点ならびにポリエチレン類似構造ブロック同士の凝集力を決定する重要な因子である。特に凝集力が低下すると、添加量を少なくすることが不可能となり、高いリチウムイオン伝導性複合体を得ることができない。

ブロックAの1, 2-ビニル結合含量は15%以下である必要がある。ブロックAの1, 2-ビニル結合量が15%を越えると、水素添加後のブロックAの凝集力が低下し好ましくなく、また融点も低下することから耐熱性も低下し好ましくない。

水素添加前のブロックBは、ブタジエン50～100重量%と他の単量体0～50重量%からなり、かつブタ

ジエン部の 1, 2-ビニル結合含量が 20 ~ 90 % であるブタジエン（共）重合体からなるブロックセグメントであり、水素添加によりゴム様のブロックとなる。

ブロック B において、ブタジエン部の 1, 2-ビニル結合含量は、水素添加によりブテン構造となるため、その含量は水素添加後のブロック B に起因するガラス転移温度に直接影響を与え、リチウムイオン伝導性固体電解質との複合体においては可撓性に影響する因子となる。

本発明においてブロック B の 1, 2-ビニル結合含量は 20 % 以上、90 % 以下である必要がある。ブロック B の 1, 2-ビニル結合含量が 20 % 未満では、水素添加後結晶性部分が生じ、可撓性を低下させるため好ましくない。また、90 % を越えると、ブテン含量が多くなりすぎてガラス転移温度を上昇させるため、可撓性を低下させるので好ましくない。

ブロック B におけるブタジエンと共重合可能な他の単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル酸エステル類、イソプレンなどが挙げられるが、特にスチレン及びイソプレンが好ましい。

これらの単量体の使用量は、ブロック B を構成する全単量体の 0 ~ 50 % である。他の単量体を使用する場合 50 % を越えると、水素添加後の可撓性が低下するため好ましくない。さらに、水素添加前のブロック共重合体

において、芳香族ビニル化合物を主とする重合体ブロック（以下ブロック X という）を有していても良い。

本発明の水素添加ブロック共重合体は、少なくとも 1 個のブロック A、少なくとも 1 個のブロック B、さらに必要に応じてブロック X を有する直鎖または分岐状のブロック共重合体を水素添加して得られる水素添加ブロック共重合体である。

未水添ブロック共重合体は、具体的には $A-(B-A)_l$ 、 $(A-B)_m$ （ただし l 、 m は 1 以上）、あるいは $(A-B-X)_n$ （ただし n は 1 以上）なる構造式で示されるものである。

このような構造を有するブロック共重合体の中で、 $A-B-A$ 型のトリブロック共重合体、 $A-B-X$ （ X はポリスチレンブロック）型のトリブロック共重合体が好ましい。

未水添ブロック共重合体中に占めるブロック A とブロック B の比率は、 $\text{ブロック A} / \text{ブロック B} = 5 \sim 70 / 95 \sim 30$ 重量％である。

未水添ブロック共重合体のブロック A が 5 重量％未満でブロック B が 95 重量％を超える場合、結晶性のブロックセグメントが不足するため、凝集力が低下し固体電解質への添加量が少ない範囲では、高い成型性を得ることができない。また、ブロック A が 70 重量％を越えてブロック B が 30 重量％未満の場合、水素添加共重合体の硬度が上昇し、可撓性が損なわれる。

未水添ブロック共重合体が(A-B-X)_n型の場合、未水添ブロック共重合体中に占めるブロックXの比率は、通常50重量%以下、好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下である。

ブロックXが50重量%を越えると、水素添加ブロック共重合体の柔軟性が低下するため、固体電解質成型体の可撓性が低下する。また、ブロックAとブロックBとの比率は、ブロックXを除いた部分において前述の範囲内にあることが望ましい。

水素添加後のブロック共重合体の水素添加率は90%以上である必要がある。水素添加率が90%未満では、融点が低下し耐熱性が低下する。

水素添加ブロック共重合体は、高温側に水素添加後のブロックAに起因する融点、低温側に水素添加後のブロックBに起因するガラス転移点を示すという特徴を持つ。

水素添加ブロック共重合体の融点は、本発明の組成物の耐熱性に直接作用する因子であり、通常80℃以上、好ましくは85℃以上、特に好ましくは95℃以上である。80℃未満の融点では、組成物の耐熱性が劣り、実用上問題となる。また、通常の電気化学素子では、用いられる電解質の沸点により素子の使用温度の上限が制限されるが、電解質として固体電解質を用いた電気化学素子の場合、このような使用温度の上限はより高いものとなる。さらに、一般的に固体電解質の伝導の活性化エネルギーが液体電解質のものに比べて高いものであるため、

高温では電解質中のイオンの移動が速いものとなり、固体電解質を用いた電気化学素子は高温では液体電解質を用いたものより優れた特性を示す。そのため、用いられる高分子化合物の耐熱性が高いものであることが必要である。さらに、プロトン伝導性固体電解質を用いた燃料電池などの場合、素子の作動中の発熱により素子の温度は100℃近くになることがある。そのため水素添加ブロック共重合体の融点は95℃以上であることがより好ましい。

また、水素添加ブロック共重合体の低温側のガラス転移温度は、組成物の低温特性に作用する因子であり、通常-25℃以下、好ましくは-30℃以下、特に好ましくは-35℃以下である。低温側のガラス転移温度が-25℃を超える場合には、低温時の力学的特性が低下し、また組成物の低温側でのイオン導電率の低下も大きくなる。

水素添加ブロック共重合体は、既知の手法により製造することができる。例えば、特開平4-342752号公報に開示されている方法により製造することができる。

さらに、室温で 10^{-4} S/cm 以上のイオン伝導性を示す固体電解質としては、これまで、銅イオン伝導性、銀イオン伝導性、プロトン伝導性、フッ化物イオン伝導性のものなどが見いだされている。中でもリチウムイオン伝導性の固体電解質は、全固体リチウム電池用の電解質として注目されている。しかしながら、高電圧を発生

するリチウム電池には、強い酸化力を示す正極と、強い還元力を示す負極を備えている。そのため、電解質層に添加された高分子化合物が、イオンの移動を妨げず、高い結着性を示す特性を示したとしても、これら正極あるいは負極との接触により変質する可能性がある。本発明による水素添加ブロック共重合体は、このような酸化還元反応に対しても安定であるため、リチウムイオン伝導性の固体電解質とともに固体電解質成型体を構成した際に、最もその効果が大きい。

固体電解質は、リチウムイオン伝導性のものを例に採ると、 $\text{Li}_{1.3}\text{Sc}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.6}\text{TiO}_3$ などの結晶質のもの、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ などの非晶質のものに大別される。結晶質のものは、イオンの伝導性に異方性があるものが多く、高いイオン伝導性を実現するためには成型体を焼結し、固体電解質粒子間でイオン伝導経路を接続する必要がしばしば生じる。それに対して、非晶質固体電解質のイオン伝導は等方的で、粒子間のイオン伝導経路は加圧成型法により容易に接続することができる。そのため、電気化学素子を構成するにあたりその構成工程を簡略化することを目的とした固体電解質成型体においては、非晶質の固体電解質を用いることが好ましい。

また、リチウムイオン伝導性の非晶質固体電解質には、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ などの硫化物を主体とするもの、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ などの酸化物を主体とするものがある。

硫化物を主体とするものは、水分などとの反応性が高く、高分子化合物と混合する際にも非極性の溶媒を用いる必要などがある。本発明における水素添加ブロック共重合体は、非極性の溶媒に可溶であり、硫化物を主体としたリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質の特性を損なうことなく複合化することが可能である。

また、リチウムイオン伝導性無機固体電解質としては、高いイオン伝導性と広い電位窓を有するものが好ましく、これら特性を兼ね備えたものとして、硫化物を主体とした非晶質のものが特に好ましい。

硫化物を主体としたリチウムイオン伝導性非晶質無機固体電解質としては、硫化リチウム、硫化ケイ素を出発材料とした場合、出発材料の蒸気圧が低いものとなり、固体電解質合成時の出発材料の蒸散を抑えることができる。そのため、固体電解質の合成法を簡便なものとしてすることができるから、リチウムイオン伝導性非晶質無機化合物としては、ケイ素を含有するものが特に好ましく用いられる。

また、電子絶縁性の構造体を加えることで、さらにリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の機械的強度を高めることができる。

電子絶縁性の構造体の具体例としては、織布、不織布、多孔性フィルム等を挙げることができる。

本発明の固体電解質成型体を製造する方法としては、固体電解質粉末に水素添加ブロック共重合体の溶液を加

えペイントコンディショナー等で混合分散を行い、水素添加ブロック共重合体の溶液中に固体電解質粉の分散したスラリーを得る。次いで、スラリーを離型性のある基材上に塗工してフィルム状の固体電解質成型体を得る方法、あるいはスラリーを織布等の電子絶縁性構造体に塗布ないしは含浸させてシート状の固体電解質成型体を得る方法等が挙げられる。

本発明による水素添加ブロック共重合体は、他の粒子と複合化した際にイオンの移動を妨げることなく、粒子間の結着性を良好なものとし、加工性の高い成型体を得ることができる。また、電気化学素子に用いられる電極では、電極活物質と電解質の間でイオンのやりとりが行われる。電極には、先に述べたようにイオンの動きを妨げることなく高い成型性を付与する必要があるため、本発明による水素添加ブロック共重合体を用いることで、これらの要請を満足することのできる電極成型体を構成することができる。

さらに、電解質として固体電解質を用いた場合には、成型性を高めるために結着剤を加えると、先に述べたように特に電極反応速度が低下しやすい問題を有しており、結着剤として水素添加ブロック共重合体を用いる効果が特に大きい。

さらに、電極活物質としてリチウム電池用の活物質の場合は、先にも述べたように結着剤の耐酸化還元性が重要となることから、特に水素添加ブロック共重合体を用

いる効果は大きなものとなる。その場合、電極成型体は、電極活物質あるいは電極活物質と固体電解質を含有し、用いられる固体電解質はリチウムイオン伝導性のものである。

さらに、リチウムイオン伝導性固体電解質としては、非晶質のものがイオン伝導経路に異方性がないことから、電極活物質と電解質間のイオン伝導経路の接続が容易となる。非晶質のリチウムイオン伝導性固体電解質としては、硫化物を主体としたものが高いイオン伝導性と広い電位窓を示すことから、特に好ましく用いられる。

また、電極成型体に構造体を加えることで、さらに電極成型体の機械的強度を高めることができる。特に、構造体としては電極内部の電子伝導性を高いものとするところから、電子伝導性物質よりなる構造体が特に好ましく用いられる。ここで、用いることのできる電子伝導性物質よりなる構造体の例としては、ステンレス鋼やチタン、銅などの金属メッシュなどがある。

また、本発明に使用される水素添加ブロック共重合体は、結晶性のポリエチレン類似構造ブロックとともにオレフィン骨格のゴム状ブロックを有する。オレフィン骨格のゴム状ブロックは、大きな自由体積を持つことから、電気化学素子の作動中における電極活物質の体積変化を吸収することができる。また、結晶性ポリエチレン類似構造ブロックが電気化学素子の構成粒子間に強い結着性と可撓性を与えることから、活物質の体積変化による粒

子間の接合性の低下に起因する問題を解決し、安定して作動する電気化学素子を得ることができる。

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

以下に説明するリチウムイオン伝導性無機固体電解質の合成ならびにそのイオン伝導度測定は、すべて乾燥アルゴン雰囲気下で行った。

まず、水素添加ブロック共重合体の合成例を説明する。表1に水素添加ブロック共重合体の構造と特性を示す。表中、成分の構造式におけるAはブロックA、BはブロックB、Xはポリスチレンブロックをそれぞれ示す。

以下に製造法を示す

1) 水素添加ブロック共重合体 (H-1) の製造

内容量20リットルのオートクレーブにシクロヘキサン3.2kg、ブタジエン1.2kgを仕込み、n-ブチルリチウムの14重量%テトラヒドロフラン溶液を33ml添加する。約70℃に昇温し、添加率が100%になったところで、さらにブタジエン2.8kg、テトラヒドロフラン108mlを加え、約70℃で重合を続行する。添加率が100%になった時点でジクロロシランの20重量%テトラヒドロフラン溶液を26ml添加し、約20分間反応させ、ジブロック重合体をカップリングしてトリブロック共重合体を得た。重合が完結した後、反応液を70℃にし、n-ブチルリチウム3g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール3gとビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド1g

およびジエチルアルミニウムクロライド 2 g を加え、水素圧 10 kg/cm^2 で 1 時間反応させた。この反応液をスチームストリップ後、ロールにて乾燥して水素添加ブロック共重合体 (H-1) を得た。

2) 水素添加ブロック共重合体 (H-2) ~ (H-4) の製造

表 1 に示すような各水素添加ブロック共重合体になるように、モノマー種、モノマー量、触媒量、重合温度、重合時間などを変化させて、水素添加ブロック共重合体 (H-1) に準じて水素添加ブロック共重合体 (H-2) ~ (H-4) を得た。

表 1

試料番号	H-1	H-2	H-3	H-4
成分の構造式	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-X
ブロック A の 1,2-ビニル結合含量(%)	12	13	12	13
ブロック A 量(重量%)	30 (15×2)	20 (10×2)	40 (20×2)	15
ブロック B の 1,2-ビニル結合含量(%)	42	41	65	42
ブロック B 量(重量%)	70	80	60	70
ブロック X 量(重量%)				15
特性				
水素添加率(%)	98	97	98.5	97.5
融点(高温側)	92	89	90	92
ガラス転移温度(低温側)	-52	-54	-55	-51
MFR(230℃×2.16kg)	10	5	8	0.5
分子量(×10 ⁴)	15	20	15	15

実施例 1

固体電解質として $0.6 \text{ Li}_2\text{S} - 0.4 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性の硫化物ガラスを、また水素添加ブロック共重合体として (H-1) をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。以下にその詳細を示す。

まず、固体電解質として、以下の方法で $0.6 \text{ Li}_2\text{S} - 0.4 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を合成した。

硫化リチウム (Li_2S) と硫化ケイ素 (SiS_2) をモル比で $0.6 : 0.4$ の割合で混合し、その混合物をガラス状カーボンの坩堝中に入れた。その坩堝を縦型炉中に入れ、アルゴン気流中で 950°C まで加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間加熱の後、坩堝を液体窒素中に落とし込み急冷し、 $0.6 \text{ Li}_2\text{S} - 0.4 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を得た。

このようにして得たリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質と水素添加ブロック共重合体 (H-1) より、下記の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

まず、上記で得た固体電解質を 350 メッシュ以下に粉砕した。この固体電解質粉末に (H-1) のトルエン溶液を加え、十分に混練し、スラリー状とした。なお混練時の混合比は、水素添加ブロック共重合体の固形分と

固体電解質粉末の重量比が 2 : 9 8 となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度は、以下に述べる交流インピーダンス法により測定した。

まず、上記で得たリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のシートを10mmφの円盤状に切り抜いた。この円盤の両面に10mmφの白金板を圧接しインピーダンス測定用の電極とし、イオン伝導度測定セルを構成した。

交流インピーダンスは、ベクトルインピーダンスアナライザにより、10mVの交流電圧を印加して測定した。その結果、得られたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度は、 $2.45 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

また、比較例として、水素添加したブロック共重合体を加えず固体電解質粉末を加圧成形し、そのイオン伝導度を同様に測定したところ、 $4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

つぎに、このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の加工性の評価として、その可撓性を調べるために、折り曲げ試験を行った。折り曲げ試験は、このリチウムイ

オン伝導性固体電解質成型体を50mmφのスレンレス鋼棒に巻き付け、成型体の状態を目視した。その結果、本実施例におけるリチウムイオン伝導性固体電解質成型体は、折り曲げ試験によっても、外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

以上のように、本発明によると高いリチウムイオン伝導性を有し、加工性に優れたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得られることがわかった。

実施例 2

水素添加ブロック共重合体として実施例 1 で用いた (H-1) に代えて、(H-2) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例 1 と同様にして測定したところ、 $2.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験によっても外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

実施例 3

水素添加ブロック共重合体として実施例 1 で用いた (H-1) に代えて、(H-3) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で、リチウムイオン伝導性固体電解質成

型体を得た。

このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例 1 と同様にして測定したところ、 $3.4 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ であった。

また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

実施例 4

水素添加ブロック共重合体として実施例 1 で用いた (H-1) に代えて、(H-4) を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例 1 と同様にして測定したところ、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ であった。

また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

実施例 5

リチウムイオン伝導性無機固体電解質として $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また水素添加ブロック共重合体として実施例 3 と同様に (H-

3) をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。

まず、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、以下の方法で $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を合成した。

最初に、非晶質固体電解質を合成するためのガラス母材を合成した。硫化リチウム (Li_2S) と硫化ケイ素 (SiS_2) をモル比で $0.64 : 0.36$ の割合で混合し、この混合物をガラス状カーボン坩堝中に入れ、横型炉中 950°C で熔融した。その後、融液を双ローラーで急冷し $0.64 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を得た。この非晶質固体電解質をガラス母材とし、粉碎後 $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ の組成となるようにリン酸リチウムを混合した。この混合物を上記と同様の方法で加熱・急冷し、 $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を得た。

$0.6 \text{ Li}_2\text{S} - 0.4 \text{ SiS}_2$ で表される固体電解質に代えてこの固体電解質を用い、水素添加ブロック共重合体として実施例3で用いた (H-3) を用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン

伝導度を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、
5. $3 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ であった。また比較例として、
固体電解質粉末単独のイオン伝導度も実施例 1 と同様の
方法で測定したところ、7. $8 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ であっ
た。

また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験で
も外観上は異常がみられず、高い可撓性を有しているこ
とがわかった。

実施例 6

リチウムイオン伝導性無機固体電解質として 0. 05
 $\text{Li}_2\text{O} - 0. 60 \text{ Li}_2\text{S} - 0. 35 \text{ SiS}_2$ で表される
リチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また水素添
加ブロック共重合体として実施例 3 と同様に (H - 3)
をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型
体を構成した。以下にその詳細を示す。

0. 05 $\text{Li}_2\text{O} - 0. 60 \text{ Li}_2\text{S} -$
0. 35 SiS_2 で表されるリチウムイオン伝導性非晶質
固体電解質は、リン酸リチウムに代えて酸化リチウムを
用いた以外は、実施例 5 と同様の方法で合成した。

得られたリチウムイオン伝導性固体電解質を用い、水
素添加ブロック共重合体として実施例 3 で用いた (H -
3) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウム
イオン伝導性固体電解質成型体を得た。

このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン

伝導度を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、

4. $3 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ であった。また比較例として、固体電解質粉末単独のイオン伝導度も実施例 1 と同様の方法で測定したところ、6. $6 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ であった。

また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

実施例 7

リチウムイオン伝導性無機固体電解質として $0.30 \text{ LiI} - 0.35 \text{ Li}_2\text{S} - 0.35 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また水素添加ブロック共重合体として実施例 1 と同様に (H-1) をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。

先ず、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、以下の方法で $0.30 \text{ LiI} - 0.35 \text{ Li}_2\text{S} - 0.35 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を合成した。

最初に、出発物質の混合比を変えた以外は実施例 1 と同様の方法で $0.5 \text{ Li}_2\text{S} - 0.5 \text{ SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を得た。この非晶質固体電解質をガラス母材とし、粉碎後、 $0.30 \text{ LiI} - 0.35 \text{ Li}_2\text{S} - 0.35 \text{ SiS}_2$ の組成となるようにヨウ化リチウムを

混合した。この混合物を再度同様の方法で加熱・急冷し、 $0.30 \text{ LiI} - 0.35 \text{ Li}_2\text{S} - 0.35 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を得た。

$0.6 \text{ Li}_2\text{S} - 0.4 \text{ SiS}_2$ で表される固体電解質に代えてこの固体電解質を用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定したところ、

$3.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また比較例として、固体電解質粉末単独のイオン伝導度も実施例1と同様の方法で測定したところ、 $7.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験に対しても外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

実施例 8

リチウムイオン伝導性無機固体電解質として

$0.5 \text{ Li}_2\text{S} - 0.5 \text{ P}_2\text{S}_5$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また水素添加ブロック共重合体として実施例1と同様に(H-1)をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。

先ず、固体電解質の原材料として、硫化リチウム

(Li_2S) と硫化磷 (P_2S_5) をモル比で 0.5 : 0.5 の割合で混合した。この混合物を石英管中に封入し、 900°C で熔融の後、石英管を水中に落とし込み急冷し、 $0.5 \text{ Li}_2\text{S} - 0.5 \text{ P}_2\text{S}_5$ で表される非晶質固体電解質を得た。

$0.6 \text{ Li}_2\text{S} - 0.4 \text{ SiS}_2$ で表される固体電解質に代えてこの固体電解質を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体、ならびに比較例である固体電解質粉末のイオン伝導度を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、水素添加ブロック共重合体を加えた固体電解質成型体のイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、固体電解質単独の $1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と比較すると、低下割合は $1/2$ 以内におさまっていた。

また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験に対しても外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

実施例 9

リチウムイオン伝導性無機固体電解質として

$0.6 \text{ Li}_2\text{S} - 0.4 \text{ B}_2\text{S}_3$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また水素添加ブロック共重合体として実施例 1 と同様に (H-1) をそれぞれ用い、

リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。

先ず、固体電解質の原材料として、硫化リチウム (Li_2S) と硫化ホウ素 (B_2S_3) をモル比で 0.6 : 0.4 の割合で混合したものを用いた以外は実施例 8 と同様の方法で $0.6 \text{ Li}_2\text{S} - 0.4 \text{ B}_2\text{S}_3$ で表される非晶質固体電解質を得た。

$0.6 \text{ Li}_2\text{S} - 0.4 \text{ SiS}_2$ で表される固体電解質に代えてこの固体電解質を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体、ならびに比較例である固体電解質粉末のイオン伝導度を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、水素添加ブロック共重合体を加えた固体電解質成型体のイオン伝導度は $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、固体電解質単独の $1.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と比較すると低下割合は $1/2$ 以内におさまっていた。

また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外觀上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

実施例 10

リチウムイオン無機固体電解質として実施例 1 と同様に $0.6 \text{ Li}_2\text{S} - 0.4 \text{ SiS}_2$ で表される非晶質固体

電解質を、また水素添加ブロック共重合体として（H-3）を用い、リチウムイオン伝導性無機固体電解質と水素添加ブロック共重合体の組成比を変えた種々のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。以下にその詳細を示す。

実施例1で得たリチウムイオン伝導性無機固体電解質と（H-3）より、実施例1と同様の方法で組成比を変えたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

表2にリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の組成比とイオン伝導度の関係を示す。さらに、表2には折り曲げ試験の結果も示す。

表 2

共重合体比率 (wt%)	0.4	1.0	2.0	3.5	5.0
固体電解質比率 (wt%)	99.6	99.0	98.0	96.5	95.0
イオン伝導度 ($\times 10^{-4}$ S/cm)	4.1	3.8	3.4	2.8	2.0
折り曲げ試験	良好	良好	良好	良好	良好
注			実施例3		

この結果より、水素添加ブロック共重合体を用いることで、少量の添加量でも可撓性に優れ、同時にイオン伝導度も非常に高いリチウムイオン伝導性固体電解質成型体が得られることがわかる。水素添加ブロック共重合体は、比較的多量に添加してもイオン伝導度の低下は小さい特徴も有する。

実施例 1 1

リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例 5 で得た $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を、また水素添加ブロック共重合体として (H-3) をそれぞれ用い、さらに電子絶縁性の構造体としてポリエチレンメッシュを用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。その詳細を以下に示す。

固体電解質と特定重合体を含むスラリーは、実施例 1 と同様の方法で得た。続いてこのスラリーをドクターブレード法により、開口率 70% のポリエチレンメッシュの開口部に充填した。その後、40℃の減圧下で乾燥してトルエンを蒸発させ、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例 1 と同様にして測定したところ、 $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験で

は、外観上は異常がみられず、さらに 5 mm ϕ のステンレス鋼棒を用いた折り曲げ試験でも異常はみられず、本実施例によるリチウムイオン伝導体がより高い可撓性を有していることがわかった。

以上のように、リチウムイオン伝導性無機固体電解質、水素添加ブロック共重合体、さらに電子絶縁性の構造体を用いる本発明によると、特に高い加工性を有し、高いリチウムイオン伝導性を有したリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得られることがわかった。

実施例 12

リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例 11 で用いた $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ に代えて実施例 1 で得た $0.6 \text{ Li}_2\text{S} - 0.4 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また水素添加ブロック共重合体として実施例 11 で用いた (H-3) に代えて (H-1) をそれぞれ用い、電子絶縁性構造体として実施例 11 で用いたポリエチレンメッシュに代えてガラス繊維のメッシュを用いた以外は、実施例 11 と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。

その結果得られたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例 1 と同様にして測定したところ、 $3.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験で

は外観上は異常がみられず、さらに5mmφのステンレス鋼棒を用いた折り曲げ試験でも異常はみられず、本実施例によるリチウムイオン伝導性固体電解質成型体がより高い可撓性を有していることがわかった。

比較例 1

結晶性のブロック構造を有さないスチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体（SHELL製、商品名KRATON G1652、以下SEBSで表す。）を用い、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例1と同様に $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を用い、リチウムイオン電送性無機固体電解質とSEBSの組成比を変えた種々のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。以下にその詳細を示す。

SEBSと実施例1で得たリチウムイオン伝導性無機固体電解質より、実施例1と同様の方法で組成比を変えたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

表3にリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の組成比とイオン伝導度の関係を示す。さらに、表3には折り曲げ試験の結果も示す。

表 3

SEBS 共重合体比率 (wt%)	0.4	1.0	2.0	3.5	5.0
固体電解質比率 (wt%)	99.6	99.0	98.0	96.5	95.0
イオン伝導度 ($\times 10^{-4}$ S/cm)	—	—	—	0.9	0.5
折り曲げ試験	成型体として回収不可	成型体として回収不可	成型体として回収不可	ひび割れ発生	良好
注	成型体として回収不可のため伝導度測定不可				

比較例 2

スチレン 5 重量 % およびブタジエン 95 重量 % を重合してなり、ブタジエンの 1, 2-ビニル結合含量が 80 % であるスチレン-ブタジエンランダム共重合体を水素添加して得られる共重合体（以下 H-SBR で表す。）を用い、リチウムイオン無機固体電解質として実施例 1 と同様に $0.6 \text{ Li}_2\text{S} - 0.4 \text{ SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を用い、リチウムイオン伝導性無機固体電解質と H-SBR の組成比を変えた種々のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。以下にその詳細を示

す。

H-SBR と実施例 1 で得たりチウムイオン伝導性無機固体電解質より、実施例 1 と同様の方法で組成比を変えたりチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。

表 4 にリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の組成比とイオン伝導度の関係を示す。さらに、表 4 には折り曲げ試験の結果も示す。

表 4

H-SBR 比率(wt%)	0.4	1.0	2.0	3.5	5.0
固体電解質比率 (wt%)	99.6	99.0	98.0	96.5	95.0
イオン伝導度 ($\times 10^{-4}$ S/cm)	—	—	—	—	0.4
折り曲げ試験	成型体として回収不可	成型体として回収不可	成型体として回収不可	成型体として回収不可	良好
注	成型体として回収不可のため 伝導度測定不可				

以上の実施例と比較例との比較により、結晶性ブロックを有する本発明の水素添加ブロック共重合体が、加工

性が良好で可撓性に富み、高イオン伝導性のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得る上で好適な材料であることがわかる。

実施例 13

本実施例においては、プロトン伝導性の固体電解質としてリン酸をドーピングしたシリカゲル、水素添加ブロック共重合体として(H-1)をそれぞれ用い、プロトン伝導性固体電解質成型体を作製した。

まず、リン酸をドーピングしたシリカゲルを以下の方法により合成した。

シリカゲルを合成するための出発物質としては、テトラエトキシシラン(以下TEOSで表す。)を用い、エタノールで希釈した。この時、TEOSとエタノールの混合比はモル比で1:4となるようにした。この溶液に、純水およびテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをそれぞれTEOSに対するモル比で8および0.01の割合で、また3.6wt%塩酸水溶液をTEOSに対するHClのモル比で0.01となるように加え、5分間攪拌した。その後、85wt%リン酸水溶液をTEOS:H₃PO₄=1:0.5となるよう加え、密閉容器中で3時間攪拌した。ついで、5時間放置してゲル化し、150℃で2時間加熱して、リン酸をドーピングしたシリカゲルを得た。

以上のようにして得たリン酸をドーピングしたシリカゲル

を粉砕し、(H-1)のトルエン溶液中で撹拌した。ただし、プロトン伝導性の固体電解質と(H-1)共重合体の固形分の比が重量比で19:1となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下で乾燥してトルエンを蒸発させた。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、プロトン伝導性固体電解質成型体を得た。

このようにして得たプロトン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様の交流インピーダンス法により測定したところ、 $3.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の値を示した。

また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験では外観上は異常がみられず、本実施例によるプロトン伝導性固体電解質成型体が高い可撓性を有していることがわかった。

以上のように、プロトン伝導性無機固体電解質、水素添加ブロック共重合体を用いる本発明によると、高い加工性を有し、高いプロトン伝導性を有したプロトン伝導性固体電解質成型体を得られることがわかった。

実施例 14

本実施例においては、銀イオン伝導性固体電解質として Ag_2O 、 WO_3 で表される固体電解質を用い、水素添加ブロック共重合体として(H-1)を用い、銀イオン伝

導性固体電解質成型体を作製した。

まず、 $\text{Ag}_2\text{I}_2\text{WO}_4$ を以下の方法により合成した。

出発物質としては、ヨウ化銀 (AgI)、酸化銀 (Ag_2O)、および酸化タングステン (WO_3) を用いた。これら出発物質を混合し、石英るつぼ中で 400°C で加熱し熔融させた。その後炉中で放冷し、 $\text{Ag}_2\text{I}_2\text{WO}_4$ で表される銀イオン伝導性固体電解質を得た。

このようにして得た銀イオン伝導性固体電解質を粉砕し、(H-1) のトルエン溶液中で攪拌した。ただし、銀イオン伝導性の固体電解質と (H-1) 共重合体の固形分の比が重量比で $97:3$ となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、 100°C の減圧下で乾燥してトルエンを蒸発させた。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、銀イオン伝導性固体電解質成型体を得た。

このようにして得た銀イオン伝導性固体電解質成型体と、比較のために水素添加ブロック共重合体を加えない状態の銀イオン伝導性固体電解質のイオン伝導度を実施例1と同様の交流インピーダンス法により測定した。その結果、銀イオン伝導性固体電解質単独のイオン伝導度は $4.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であった。これに対し、水素添加ブロック共重合体を加えたものでは $2.3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ であり、前者と比較すると、イオン伝導性の低下割合は $1/2$ 以内となっていた。

また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験では外観上は異常がみられず、本実施例による銀イオン伝導性固体電解質成型体がより高い可撓性を有していることがわかった。

実施例 15

電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質として電子ーリチウムイオン混合伝導体である LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物を、水素添加ブロック共重合体として (H-1) をそれぞれ用い、電極成型体を得た。以下にその詳細を示す。

まず、 LiCoO_2 は、酸化コバルト (Co_3O_4) と炭酸リチウム (Li_2CO_3) を、 $\text{Co}/\text{Li} = 1$ の比となるよう秤量、混合し、大気中 900°C で焼成することにより合成した。

このようにして得た LiCoO_2 と (H-1) より下記の方法で電極成型体を得た。

まず、上記で得た LiCoO_2 を 350 メッシュ以下に粉砕した。この LiCoO_2 粉末に (H-1) のトルエン溶液を加え、十分に混練し、スラリー状とした。なお混練時の混合比は、水素添加ブロック共重合体の固形分と LiCoO_2 粉末の重量比が $5 : 95$ となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、 100°C の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。3 時間の乾燥の後、フッ素樹脂

板より剥離し、その後切り抜くことで、直径 10 mm ϕ 、厚さ 0.2 mm の電極成型体を得た。

比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、ポリ 4 フッ化エチレン（以下 PTFE で表す。）の水分散液を用い、同様に電極成型体を得た。

また、比較のために水素添加ブロック共重合体などの結着剤を加えず、 LiCoO_2 を直径 10 mm ϕ 、厚さ 0.2 mm の円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。

このようにして得た電極成型体の電気化学的特性をつぎの交流インピーダンス法により評価した。

図 1 に、測定装置の概略構成を示す。図中、1 は試料ホルダーを表す。このホルダーに、電極成型体 2 をリード端子 3 に圧接させてセットし、試験極とした。この試験極を容器 7 内の電解液 4 中に浸漬した。電解液は、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンを体積比 1 : 1 の割合で混合した混合溶媒に、6 フッ化リチウムリン（ LiPF_6 ）を 1.0 M の濃度となるよう溶解したものである。参照極 5 および対極 6 には、それぞれ金属リチウムの箔を用い、電解液中に浸漬した。こうして測定セルとした。このような測定セルにインピーダンスアナライザにより、10 mV の交流電圧を印加し、100 kHz \sim 1 mHz の周波数範囲で交流インピーダンス測定を行った。

その結果、結着剤を加えずに得た電極成型体を用いた場合には、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質で

ある LiCoO_2 が電解液中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。結着剤として本発明による水素添加ブロック共重合体、ならびに比較例である PTFE を用いたものについて得られたインピーダンススペクトルを図 2 に示した。この図より明らかなように、本発明による特定重合体を結着剤として用いた場合には、インピーダンスは低い値を示し、高い電極反応特性を示す電極成型体を得られていることがわかった。

以上のように、本発明によると高い電極反応特性を有し、成型性に優れた電極成型体を得られることがわかった。

実施例 16

水素添加ブロック共重合体重合体として実施例 15 で用いた (H-1) に代えて、(H-2) を用いた以外は実施例 15 と同様の方法で、電極成型体を得た。

この電極成型体の電極特性として実施例 15 と同様の方法で、交流インピーダンス測定を行った結果、10 mHz でのインピーダンスの値は $310\ \Omega$ であり、実施例 15 における比較例の、結着剤として PTFE を用いた電極成型体よりも低いインピーダンスを示すことがわかった。

実施例 17

水素添加ブロック共重合体として実施例 15 で用いた

(H-1) に代えて、(H-3) を用いた以外は実施例 15 と同様の方法で、電極成型体を得た。

この電極成型体の電極特性として実施例 15 と同様の方法で、交流インピーダンス測定を行った結果、10 mHz でのインピーダンスの値は 270 Ω であり、実施例 15 における比較例の、結着剤として PTFE を用いた電極成型体よりも低いインピーダンスを示すことがわかった。

実施例 18

水素添加ブロック共重合体として実施例 15 で用いた (H-1) に代えて、(H-4) を用いた以外は実施例 15 と同様の方法で、電極成型体を得た。

この電極成型体の電極特性として実施例 15 と同様の方法で、交流インピーダンス測定を行った結果、10 mHz でのインピーダンスの値は 420 Ω であり、実施例 15 における比較例の、結着剤として PTFE を用いた電極成型体よりも低いインピーダンスを示すことがわかった。

実施例 19

電子-リチウムイオン混合伝導体として、実施例 15 で用いた LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて LiNiO_2 を、水素添加ブロック共重合体として実施例 16 と同様に (H-2) をそれぞれ用い、電極

成型体を構成した。以下にその詳細を示す。

まず、 LiNiO_2 を、酸化ニッケル(NiO)と水酸化リチウムを混合し、大気中 800°C で加熱することにより合成した。

つぎに、上記で得た LiNiO_2 を 350 メッシュ以下に粉碎した。この LiNiO_2 粉末と($\text{H}-2$)のトルエン溶液を用い、実施例15と同様の方法で電極成型体を得た。

比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、比較例1で用いたブロック共重合体SEBSのトルエン溶液を用い、同様に電極成型体を得た。

また、比較のために特定重合体などの結着剤を加えず、 LiNiO_2 を直径 $10\text{mm}\phi$ 、厚さ 0.2mm の円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。

このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を実施例15と同様の交流インピーダンス法により評価した。

その結果、結着剤を加えずに得た電極成型体は、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質である

LiNiO_2 が電解液中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。また、結着剤として本発明による水素添加ブロック共重合体、ならびに比較例であるSEBSを用いたものについて行った交流インピーダンス測定の結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた電極成型体のインピーダンスは 10mHz において 450Ω であったのに対し、比較例に

おける S E B S を用いた電極成型体では $740\ \Omega$ であり、本発明による電極成型体の方が低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体を得られていることがわかった。

以上のように、本発明によると高い電極反応特性を有し、成型性に優れた電極成型体を得られることがわかった。

実施例 20

リチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質として、 LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン酸化物を、水素添加ブロック共重合体として、実施例 16 と同様に (H-2) をそれぞれ用い、電極成型体を構成した。以下にその詳細を示す。

LiMn_2O_4 は、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と酢酸マンガン ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) を混合し、大気中 750°C で加熱することにより合成した。

つぎに、上記で得た LiMn_2O_4 を $350\ \mu\text{m}$ 以下に粉碎した。この LiMn_2O_4 粉末と電子伝導性物質として黒鉛粉末を重量比で 9 : 1 の割合で混合した。さらに (H-2) のトルエン溶液を用い、実施例 15 と同様の方法で電極成型体を得た。ただし、混練時の混合比は、水素添加ブロック共重合体の固形分と LiMn_2O_4 粉末の重量比が 5 : 95 となるようにした。

比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共

重合体に代えて、P T F E の水分散液を用い、同様に電極成型体を得た。

また、比較のために水素添加ブロック共重合体などの結着剤を加えず、 LiMn_2O_4 粉末と黒鉛の混合物を直径10mmφ、厚さ0.2mmの円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。

このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を実施例15と同様の交流インピーダンス法により評価した。

その結果、結着剤を加えずに得た電極成型体は、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質である LiMn_2O_4 が電解液中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。また、結着剤として本発明による水素添加ブロック共重合体、ならびに比較例であるP T F Eを用いたものについて行った交流インピーダンス測定の結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた電極成型体のインピーダンスは10mHzにおいて570Ωであったのに対し、比較例におけるP T F Eを用いた電極成型体では810Ωであり、本発明による電極成型体の方が低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体を得られていることがわかった。

実施例 2 1

リチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的還元反応を示す物質として、フッ化黒鉛を、水素添加ブ

ブロック共重合体として、実施例 16 と同様に (H-2) をそれぞれ用い、電極成型体を構成した。以下にその詳細を示す。

フッ化黒鉛は、黒鉛粉末をフッ素ガス中 600℃ で加熱することにより合成した。

このようにして得たフッ化黒鉛を LiMn_2O_4 に代えて用いた以外は、実施例 20 と同様に本発明による電極成型体ならびに比較のための電極成型体を形成し、その電気化学特性を調べた。

その結果、結着剤を加えずに得た電極を成型した場合は、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質であるフッ化黒鉛が電解液中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。また、結着剤として本発明による水素添加ブロック共重合体、ならびに比較例である PTFE を用いた電極成型体について行った交流インピーダンス測定の結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた電極成型体のインピーダンスは 10 mHz において 770 Ω であったのに対し、比較例における PTFE を用いた電極成型体では 890 Ω であり、本発明による電極成型体の方が低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体が得られていることがわかった。

実施例 22

LiCoO_2 に代えて、リチウムイオン伝導性を有する

電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質として、天然黒鉛を用いた以外は、実施例 16 と同様に電極成型体を構成し、その電極特性を調べた。

その結果、結着剤を加えずに得た電極成型体は、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質である天然黒鉛が電解液中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。また、結着剤として本発明による水素添加ブロック共重合体、ならびに比較例である P T F E を用いた電極成型体について行った交流インピーダンス測定の結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた電極成型体のインピーダンスは 10 m H z において 370 Ω であったのに対し、比較例における P T F E を用いた電極成型体では 520 Ω であり、本発明による電極成型体の方が低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体が得られていることがわかった。

実施例 23

電子-リチウムイオン混合伝導体として実施例 15 で得た LiCoO_2 を、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例 5 で得た $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63\text{Li}_2\text{S} - 0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を、水素添加ブロック共重合体として (H-2) をそれぞれ用い電極成型体を得た。以下にその詳細を示す。

実施例 5 で得た固体電解質、および実施例 15 で得た LiCoO_2 と水素添加ブロック共重合体 (H-2) より下記の方法で電極成型体を得た。

まず、上記で得た固体電解質を 350 メッシュ以下に粉碎した。この固体電解質粉末、 LiCoO_2 粉末、および (H-2) のトルエン溶液を十分に混練し、スラリー状とした。なお混練時の混合比は、水素添加ブロック共重合体の固形分と固体電解質粉末と LiCoO_2 粉末の重量比が 1 : 32 : 67 となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、その後切り抜くことで、直径 10 mm ϕ 、厚さ 0.2 mm の電極成型体を得た。

比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、比較例 1 で用いた SEBS のトルエン溶液を用い、同様に電極成型体を得た。

また、比較のために水素添加ブロック共重合体などの結着剤を加えず、 LiCoO_2 と固体電解質の混合物を直径 10 mm ϕ 、厚さ 0.2 mm の円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。

このようにして得た電極成型体の電気化学的特性をつぎの交流インピーダンス法により評価した。

図 3 に、測定装置の概略構成を示す。図中、11 はポリエチレンテレフタレート製の中空試料ホルダーを表す。

このホルダーに電極成型体 1 2 をリード端子 1 3 に圧接させて試験極とした。この試験極と、リード端子 1 4 に金属リチウム箔を圧接してなる対極 1 5 を、上記のリチウムイオン伝導性固体電解質 1 6 を介して一体に成型し、測定セルとした。このような測定セルにインピーダンスアナライザにより、10 mV の交流電圧を印加し、100 kHz ~ 1 mHz の周波数範囲で交流インピーダンス測定を行った。

その結果得られたインピーダンススペクトルを図 4 に示した。この図より明らかなように、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた場合には、結着剤を用いなかったものに比べれば高いものの、SEBS を結着剤として用いた場合より低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体を得られていることがわかった。

つぎに、これらの電極成型体の成型性を、落下試験により評価した。落下試験は、高さ 50 cm より大理石の板の上に電極成型体を落下させ、落下後の電極成型体の様子を観察した。

その結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いたもの、ならびに SEBS を結着剤として用いたものについては、成型体に異常は見られなかったが、結着剤を用いなかったものについては、成型体に亀裂が生じた。

以上のように、本発明によると高い電極反応特性を有

し、成型性に優れた電極成型体が得られることがわかった。

実施例 24

電子-リチウムイオン混合伝導体として実施例 19 で得た LiNiO_2 を、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例 5 で得た $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63\text{Li}_2\text{S} - 0.36\text{SiS}_2$ に代えて実施例 6 で得た $0.05\text{Li}_2\text{O} - 0.60\text{Li}_2\text{S} - 0.35\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を、水素添加ブロック共重合体として (H-1) をそれぞれ用いて電極成型体を得た。以下にその詳細を示す。

実施例 6 で得た固体電解質、実施例 19 で得た LiNiO_2 、および水素添加ブロック共重合体 (H-1) より実施例 23 と同様の方法で電極成型体を得た。

さらに比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、SEBS のトルエン溶液を用い、同様に電極成型体を得た。

また、比較のために水素添加ブロック共重合体などの結着剤を加えず、 LiNiO_2 と固体電解質の混合物を直径 10 mm ϕ 、厚さ 0.2 mm の円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。

このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を実施例 23 と同様の交流インピーダンス法により評価した。その結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を結

着剤として用いた場合の 10 mHz におけるインピーダンスは $3.3 \times 10^3 \Omega$ であった。それに対して、結着剤を用いなかった場合には $1.7 \times 10^3 \Omega$ 、結着剤として SEBS を用いた場合には $5.4 \times 10^3 \Omega$ であった。本実施例による電極成型体は、結着剤を用いなかったものに比べれば高いものの、 SEBS を結着剤として用いた場合より低い値を示し、高い電極反応特性を示す電極成型体が得られていることがわかった。

つぎに、これらの電極成型体の成型性を、実施例 23 と同様の方法により評価したところ、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いたもの、ならびに SEBS を結着剤として用いたものについては、成型体に異常は見られなかったが、結着剤を用いなかったものについては、成型体に亀裂が生じた。

実施例 25

リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例 23 で用いた $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えて、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ で表される結晶質のリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例 23 と同様に電極成型体を構成した。以下にその詳細を示す。

固体電解質の原材料としては、炭酸リチウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、およびオルトリン酸を用いた。

これら出発物質を混合した後、ペレット状に加圧成型し、
1300℃で24時間焼成し、

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ で表される結晶質のリチウムイオン伝導性無機固体電解質を得た。

0.01 Li_3PO_4 - 0.63 Li_2S -
0.36 SiS_2 で表される非晶質固体電解質に代えてこの固体電解質を用いた以外は、実施例23と同様の方法で電極成型体を得た。

さらに比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、PTFEの水分散液を用い、同様に電極成型体を得た。

このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を実施例23と同様の交流インピーダンス法により評価した。その結果、水素添加ブロック共重合体を用いた電極成型体のインピーダンスは、10 mHzにおいて $2.8 \times 10^3 \Omega$ であり、PTFEを用いた電極成型体のインピーダンスは $4.8 \times 10^3 \Omega$ であった。以上の結果より本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いた電極成型体が、より低いインピーダンスを示すことがわかった。

つぎに、これらの電極成型体の成型性を、実施例23と同様の方法により評価したところ、本発明による水素添加ブロック共重合体を結着剤として用いたもの、ならびにPTFEを結着剤として用いた電極成型体は、いずれも成型体は破壊されなかった。

以上のように、本発明によると高い電極反応特性を有し、成型性に優れた電極成型体を得られることがわかった。

実施例 26

電子ーリチウムイオン混合伝導体として実施例 15 で用いた LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物を、水素添加ブロック共重合体として (H-2) をそれぞれ用い、さらに構造体としてポリエチレンメッシュを用いて電極成型体を得た。その詳細を以下に示す。

LiCoO_2 と水素添加ブロック共重合体を含むスラリーは、実施例 15 と同様の方法で得た。続いて、このスラリーをドクターブレード法により、開口率 70% のポリエチレンメッシュの開口部に充填した。その後、 120°C の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥し、電極成型体を得た。

この電極成型体の交流インピーダンスを実施例 15 と同様にして測定したところ、実施例 15 で得た電極成型体とほぼ同じインピーダンスを示した。

つぎに、この電極成型体の成型性の評価として、その可撓性を調べるために、折り曲げ試験を行った。折り曲げ試験は、この電極成型体を直径 $40\text{ mm } \phi$ のステンレス鋼棒に巻き付け、成型体の状態を目視した。その結果、本実施例における電極成型体はこの折り曲げ試験によっても、外観上は異常がみられず、高い可撓性を有してい

ることがわかった。それに対して、実施例 15 で得た電極成型体に対して同様の折り曲げ試験を行ったところ、成型体に亀裂が生じた。

以上のように、水素添加ブロック共重合体、リチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質、さらに構造体を用いる本発明によると、特に高い成型性と、高い電気化学反応特性を有した電極成型体が得られることがわかった。

実施例 27

電子ーリチウムイオン混合伝導体として実施例 26 で用いた LiCoO_2 に代えて実施例 19 で得た LiNiO_2 を、水素添加ブロック共重合体として実施例 26 と同様に (H-2) をそれぞれ用い、構造体として実施例 26 で用いたポリエチレンメッシュに代えて電子伝導性の構造体としてステンレス鋼製のメッシュを用いた以外は、実施例 26 と同様の方法で電極成型体を構成した。

この電極成型体の交流インピーダンスを実施例 15 と同様にして測定したところ $390\ \Omega$ の値であり、実施例 19 で得た電極成型体よりも低いインピーダンスを示した。

つぎに、この電極成型体の成型性の評価として、その可撓性を調べるために、折り曲げ試験を行った。折り曲げ試験は、この電極成型体を $40\text{ mm } \phi$ のステンレス鋼棒に巻き付け、成型体の状態を目視した。その結果、本

実施例における電極成型体はこの折り曲げ試験によっても、外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

実施例 28

正極として実施例 15 で得た電極成型体、負極として実施例 22 で得た電極成型体、リチウムイオン伝導性の電解質としてプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒に 6 フッ化リチウムリン (LiPF_6) を溶解したリチウムイオン伝導性電解質をそれぞれ用いて、リチウム電池を得た。以下にその詳細を示す。

まず、実施例 15 で得た電極成型体ならびに実施例 22 で得た電極成型体を切り抜くことで、正極成型体および負極成型体を得た。

リチウムイオン伝導性の液体電解質は、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンを体積比 1 : 1 の割合で混合した混合溶媒に 6 フッ化リチウムリンを 1.0 M の濃度となるよう溶解し、調製した。

上記の正極成型体、負極成型体、両者間に介在させた多孔性ポリエチレン製セパレータ、およびリチウムイオン伝導性電解質を用いて図 5 に示した断面を持つリチウム電池を構成した。図 5 において、21 は電池ケース 24 の中央に配置された正極成型体を表している。この正極成型体 21 上にセパレータ 23 と負極成型体 22 を配し、リチウムイオン伝導性電解質を滴下した後、ガスケ

ット 25 を介して電池蓋 26 により全体を封止した。

また、比較のために、本実施例で用いた正極成型体ならびに負極成型体に代えて、実施例 15 ならびに実施例 22 で比較のために得た P T F E を結着剤として用いた正極成型体ならびに負極成型体を用い、リチウム電池を構成した。

さらに、比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、高分子固体電解質を結着剤として用いて、下記の方法でリチウム電池を構成した。

高分子固体電解質としては、過塩素酸リチウム (LiClO_4) / ポリエチレンオキシド (PEO) 系を用いた。まず、ポリエチレンオキシド (以下 PEO で表す。) をアセトニトリルに溶解し、さらに LiClO_4 を溶解した。ただし、PEO と LiClO_4 の混合比は、PEO 中の酸素に対して LiClO_4 中のリチウムが 1 / 50 の比となるようにした。このようにして得た溶液を用いた以外は、上記と同様の方法でリチウム電池を構成した。

このようにして構成したリチウム電池を、1 mA の電流値で 4.2 V まで充電した。充電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法 (印加交流電圧 10 mV、交流周波数 1 Hz) により測定した後、1 mA の電流値で 3.0 V ~ 4.2 V の電圧範囲で充放電試験を行った。

その結果、高分子固体電解質を用いたリチウム電池で

は、電池の充電中に充電曲線に異常が認められた。その原因を探るために、電池を分解したところ、正負極がいずれも電池構成時の形状をとどめておらず、電極が著しく膨潤しており、活物質の集電性がなくなっていた。これは、高分子固体電解質が電解質中に溶解したことにより、電極の成型性が失われたものと考えられる。

つぎに、結着剤として本発明による水素添加ブロック共重合体を用いたリチウム電池、および結着剤としてPTFEを用いたリチウム電池について、上記の試験で得られた電池の内部インピーダンスを表5に、各充放電サイクルにおける放電容量を図6にそれぞれ示す。いずれのリチウム電池についても充放電サイクルにともなう放電容量の低下は観測されなかったが、本発明による水素添加ブロック共重合体を用いたリチウム電池の方が、低い内部インピーダンスを示し、また放電容量も大きな電池となっていることがわかる。

以上のように本発明によると、電池内部のイオン伝導を大きく阻害することなく、電極の成型性を高めることができ、優れた電池特性を示すリチウム電池が得られることがわかった。

表 5

電池	内部インピーダンス (Ω)
水素添加ブロック共重合体使用	62
P T F E 使用	102

実施例 2 9

正極に用いる電極成型体として実施例 1 6 で得た電極成型体を用いた以外は実施例 2 8 と同様の方法で、本発明によるリチウム電池を構成し、その特性を評価した。

その結果、本発明により水素添加ブロック共重合体を加えたリチウム電池は、14 mAh 以上の放電容量と、64 Ω の内部インピーダンスを示し、実施例 2 8 で比較のために P T F E を結着剤として用いて構成したリチウム電池に比べ、高い放電容量と低い内部インピーダンスを示した。

実施例 3 0

正極に用いる電極成型体として実施例 1 9 で得た電極成型体を用いた以外は実施例 2 8 と同様の方法で、本発明によるリチウム電池を構成し、その特性を評価した。

また、比較のために、正極として実施例 1 9 における

比較例の、結着剤にSEBSを用いた電極成型体を用いてリチウム電池を構成し、その特性を評価した。

その結果、本発明に従い水素添加ブロック共重合体を加えたりチウム電池は、放電容量が18mAhであり、内部インピーダンスが87Ωであった。それに対し、比較例のSEBSを結着剤として用いて構成したりチウム電池では、放電容量が16mAh、内部インピーダンスが98Ωであり、本発明によるリチウム電池の方が、高い放電容量と低い内部インピーダンスを示した。

実施例 31

正極活物質として LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて TiS_2 で表される二硫化チタンを用いた以外は実施例15と同様の方法で構成した電極成型体を正極、負極活物質として実施例29で用いた天然黒鉛に代えて金属リチウムをそれぞれ用いてリチウム電池を構成した。以下にその詳細を示す。

まず、 TiS_2 を、金属チタンと硫黄よりCVD法により合成した。

つぎに、上記で得た TiS_2 を350メッシュ以下に粉碎した。この TiS_2 粉末を LiCoO_2 粉末に代えて用い、実施例15と同様の方法で、電極成型体を得た。この電極成型体を正極、金属リチウム箔を負極にそれぞれ用いた以外は、実施例29と同様の方法で本発明によるリチウム電池を構成した。また、比較のために水素添加

ブロック共重合体（H-1）に代えてPTFEを用いたリチウム電池も構成した。

このようにして構成したリチウム電池を、 $500\mu\text{A}$ の電流値で1.8Vまで放電した。放電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法（印加交流電圧10mV、交流周波数1Hz）により測定した後、 $500\mu\text{A}$ の電流値で1.8V～2.8Vの電圧範囲で充放電試験を行った。

その結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を用いたリチウム電池は、放電電気量が28mAh、内部インピーダンスが74 Ω であった。それに対してPTFEを用いたものでは、放電電気量が23mAh、内部インピーダンスが86 Ω であった。以上の結果より、本発明による電池の方が、低い内部インピーダンスを示し、また放電容量も大きな電池となっていることがわかった。

実施例 3 2

実施例20で得た電極成型体を正極として用いた以外は、実施例29と同様の方法で、リチウム電池を構成した。

また比較のために、正極として実施例16における比較例の、PTFEを結着剤として用いた電極成型体を用いた以外は上記と同様の方法で、リチウム電池を構成し、その特性を評価した。

その結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を

用いたリチウム電池は、放電容量が 11 mA h、内部インピーダンスが 230 Ω であった。これに対し、PTFEを用いたものでは、放電容量が 8.5 mA h、内部インピーダンスが 340 Ω であった。この結果より、本発明による電池の方が、低い内部インピーダンスを示し、また放電容量も大きな電池となっていることがわかった。

実施例 3 3

リチウムイオン伝導性の電解質として、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒に LiClO₄ を溶解した電解質を用いた以外は、実施例 2 9 と同様の方法で、本発明によるリチウム電池ならびに比較のためのリチウム電池を構成した。

その結果、本発明による水素添加ブロック共重合体を用いたリチウム電池の放電容量および内部インピーダンスは、それぞれ 13 mA h および 67 Ω であり、それに対して PTFE を用いた電池では、それぞれ 11 mA h および 71 Ω であった。

実施例 3 4

正極として電極の成型性をさらに高めるために実施例 2 7 で得たステンレス鋼製のメッシュを用いた電極成型体を用い、さらに下記に記載したステンレス鋼製のメッシュを用いた負極成型体を用いた以外は、実施例 2 8 と同様の方法で、リチウム電池を構成した。

負極成型体は、実施例 22 で得た天然黒鉛と (H-2) を含むスラリーをステンレス鋼製のメッシュに充填し、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥することで得た。

このようにして得た負極成型体と、実施例 27 で得た電極成型体を正極として用い、実施例 28 と同様の方法でリチウム電池を構成した。

このようにして構成したリチウム電池の特性を実施例 28 と同様に評価したところ、充放電サイクルにともなう放電容量の低下は観測されず、さらに本実施例で得た構造体を用いたリチウム電池の放電容量は 17 mAh、内部インピーダンスは 51 Ω であり、この実施例で得られた電池の方が、低い内部インピーダンスを示し、また放電容量も大きな電池となっていることがわかった。

実施例 35

実施例 28 ～実施例 34 においては、電気化学素子としてリチウム電池を構成した例について説明したが、本実施例においては電気化学素子としてニッケル-カドミウム電池を構成した例について説明する。

まず、負極として用いる電極成型体を下記の方法で作製した。

酸化カドミウム粉末と水素添加ブロック共重合体として (H-2) のトルエン溶液を、酸化カドミウムと共重合体が重量比で 95 : 5 となるよう混合した。このよう

にして調整したスラリーを、電子伝導性の構造体としてニッケルメッキを施した鉄製のパンチングメタルに塗布・充填し、100℃でトルエンを蒸発させることにより、電極成型体を得た。

つぎに、正極として用いる電極成型体を下記の方法で構成した。

水酸化ニッケル、金属コバルト粉末、および(H-2)のトルエン溶液を、水酸化ニッケル、金属コバルト、および共重合体の重量比で90:5:5の割合となるよう混合した。このようにして調整したスラリーを、電子伝導性の構造体としてニッケル発泡体に充填し、100℃でトルエンを蒸発させることにより、電極成型体を得た。

このようにして得た正極、および負極を用い、さらにセパレータとしてはポリアミド繊維不織布、電解質として7NのKOH水溶液を用い、ニッケル-カドミウム電池を構成した。

このようにして構成したニッケル-カドミウム電池の充放電性能ならびにレート特性を調べたところ、従来のものと比べて遜色のないものであった。

以上のように、水素添加ブロック共重合体は、水溶液電解質を用いた電気化学素子に用いる結着剤としても適用可能であることがわかった。

実施例 36

水素添加ブロック共重合体として、(H-1)を、正

極活物質として LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物を、負極活物質としてインジウムを、リチウムイオン伝導性の電解質として $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4 - 0.63\text{Li}_2\text{S} - 0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質をそれぞれ用いて、全固体リチウム電池を得た。以下にその詳細を示す。

リチウムイオン伝導性固体電解質は実施例 5 で得たものの、 LiCoO_2 は実施例 15 で得たものを用いた。また、固体電解質成型体としては実施例 5 で得たものの、電極成型体としては実施例 23 で得たものを用いた。

これらリチウムイオン伝導性固体電解質、 LiCoO_2 、固体電解質成型体、および電極成型体より、下記の方法により全固体リチウム電池を構成した。

まず、比較のために、水素添加ブロック共重合体を含まない、リチウムイオン伝導性固体電解質、および正極材料から粉末成型法によりそれぞれ固体電解質層および正極層を作製し、図 7 に示す断面を持つ全固体リチウム電池 A を構成した。図 7 において、31 は正極、33 はリチウムイオン伝導性の固体電解質層、32 は負極の金属インジウム箔であり、これらは一体に加圧成型されている。この一体に成型されたペレットをステンレス鋼製の電池ケース 34 に入れ、絶縁性ガスケット 35 を介しステンレス鋼製の蓋 36 により密封した。

つぎに、上記のリチウムイオン伝導性固体電解質粉末に代えて、実施例 5 で得たリチウムイオン伝導性固体電

解質成型体を用いた以外は、上記と同様の方法で本発明によるリチウム電池 B を構成した。

また、上記のリチウム電池 A で用いた正極に代えて、実施例 23 で得た電極成型体を用いた以外は、リチウム電池 A と同様の方法で本発明によるリチウム電池 C を構成した。

また、リチウム電池 A で用いたリチウムイオン伝導性固体電解質粉末および正極材料に代えて、それぞれリチウムイオン伝導性固体電解質成型体および電極成型体を用いた以外は、リチウム電池 A と同様の方法で本発明によるリチウム電池 D を構成した。

つぎに比較のために、本実施例で用いた水素添加ブロック共重合体に代えて、イソプレンスチレンランダム共重合体を用い、実施例 5 と同様の方法で得た固体電解質成型体および／または実施例 23 と同様の方法で得た電極成型体を用いて同様にリチウム電池 E (固体電解質層が固体電解質成型体)、リチウム電池 F (正極層が電極成型体)、リチウム電池 G (固体電解質層、正極層共に固体電解質成型体ならびに電極成型体) を構成した。

このようにして構成したリチウム電池を、 $300\mu\text{A}$ の電流値で 3.7V まで充電した。充電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法 (印加交流電圧 10mV 、交流周波数 1Hz) により測定した後、 $300\mu\text{A}$ の電流値で $2.0\text{V} \sim 3.8\text{V}$ の電圧範囲で充放電試験を行った。

その結果得られた電池の内部インピーダンスを表 6 に、各充放電サイクルにおける放電容量を図 8 にそれぞれ示す。本発明によるリチウム電池 B、C、D では、内部インピーダンスはリチウム電池 A に比べて高いものの、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。それに対して、水素添加ブロック共重合体を加えなかったリチウム電池 A では、充放電サイクルにともなう容量の低下が顕著であった。その原因を探るため、X 線 CT によりその断面を観察したところ、電池内部のペレットに亀裂が観察され、充放電にともなう電極の体積変化により、電池内部の接合状態が悪化したことが容量低下の原因であると考えられる。

また、固体電解質層および／または電極成型体の結着剤としてイソプレネースチレンランダム共重合体を用いたリチウム電池 E、F、G は、充電後の内部インピーダンスが高い値を示し、また充放電サイクルにともなう低下は少ないものの放電容量も小さなものとなっていた。このことは、加えた重合体が電池内部のイオン伝導性を阻害した結果、電池の内部インピーダンスが増加し、さらにその結果充放電時の過電圧が大きなものとなり、放電容量が小さなものとなったものと思われる。

以上のように本発明によると、電池内部のイオン伝導を大きく阻害することなく、充放電時の電極の体積変化による電池内部の接合性の低下を防ぎ、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム電池が得られることがわか

った。

表 6

	内部インピーダンス (Ω)
電池 A	340
電池 B	470
電池 C	610
電池 D	740
電池 E	2500
電池 F	3100
電池 G	3800

実施例 3 7

正極として実施例 3 6 で用いた電極成型体に代えて実施例 2 4 で得た電極成型体、固体電解質層として実施例 3 6 で用いた固体電解質成型体に代えて実施例 6 で得た固体電解質成型体をそれぞれ用いた以外は実施例 3 6 と同様の方法で、本発明による全固体リチウム電池 I (固体電解質層が固体電解質成型体)、リチウム電池 J (正極層が電極成型体)、リチウム電池 K (固体電解質層、

正極層共に固体電解質成型体ならびに電極成型体)を作製し、それらの特性を評価した。

また、固体電解質層および正極層共に水素添加ブロック共重合体を用いず、電解質および正極材料をそれぞれ粉末成型法のみにより作製した全固体リチウム電池Hを構成した。

さらに、比較のために、電極成型体として実施例24における比較例の、結着剤としてSEBSを用いた電極成型体、ならびにSEBSを3.5wt%含んだ固体電解質成型体を用い、全固体リチウム電池L(固体電解質層が固体電解質成型体)、リチウム電池M(正極層が電極成型体)、リチウム電池N(固体電解質層、正極層共に固体電解質成型体ならびに電極成型体)を構成した。

その結果、表7に示したように、本発明によるリチウム電池I、J、Kでは、内部インピーダンスはリチウム電池Hに比べて高いものの、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。それに対して、水素添加ブロック共重合体を加えなかったリチウム電池Hでは、充放電サイクルにともなう容量の低下が顕著であった。その原因を探るため、X線CTによりその断面を観察したところ、電池内部のペレットに亀裂が観察され、充放電にともなう電極の体積変化により、電池内部の接合状態が悪化したことが容量低下の原因であると考えられる。また、SEBSを用いたリチウム電池L、M、Nは、充電後の内部インピーダンスが高い値を

示し、また充放電サイクルにともなう低下は少ないものの放電容量も小さなものとなっていた。このことは、加えた重合体が電池内部のイオン伝導性を阻害した結果、電池の内部インピーダンスが増加し、さらにその結果充放電時の過電圧が大きなものとなり放電容量が小さなものとなったものと思われる。

表 7

	内部インピーダンス (Ω)
電池 H	430
電池 I	570
電池 J	690
電池 K	800
電池 L	2800
電池 M	3300
電池 N	3900

実施例 3 8

正極活物質として、実施例 3 6 で用いた LiCoO_2 で

表されるリチウムコバルト酸化物に代えて実施例 31 で得た TiS_2 で表される二硫化チタンを、負極活物質として実施例 36 で用いたインジウムに代えて金属リチウムを、水素添加ブロック共重合体として (H-2) をそれぞれ用い、全固体リチウム電池を構成した。以下にその詳細を示す。

まず、実施例 31 で得た TiS_2 を 350 メッシュ以下に粉砕した。この TiS_2 粉末を $LiCoO_2$ 粉末に代えて用いた以外は、実施例 23 と同様の方法で電極成型体を作製した。そして、この電極成型体、および金属リチウム箔を用い、本発明によるリチウム電池を構成した。また、比較のために水素添加ブロック共重合体を加えないリチウム電池、水素添加ブロック共重合体に代えて SEBS を用いたリチウム電池も構成した。

このようにして構成したリチウム電池を、 $100\mu A$ の電流値で 1.8 V まで放電した。放電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法 (印加交流電圧 10 mV、交流周波数 1 Hz) により測定した後、 $100\mu A$ の電流値で 1.8 V ~ 2.8 V の電圧範囲で充放電試験を行った。

その結果、本発明により固体電解質層、正極層のいずれかに水素添加ブロック共重合体を加えたリチウム電池は、水素添加ブロック共重合体を加えなかったものに比べてわずかに高い内部インピーダンスを示すものの $1k\Omega$ 以下の値であり、充放電サイクルにともなう放電容量

の低下はほとんど観測されなかった。また、結着剤としてSEBSを用いたリチウム電池は、充電後の内部インピーダンスは $2\text{ k}\Omega$ 以上の高い値を示した。また、充放電サイクルにともなう低下は少ないものの放電容量も小さなものとなっていた。

実施例 3 9

正極として、実施例 3 6 で用いた LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて実施例 2 0 で得た LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン酸化物を用いた電極成型体を用いた以外は実施例 3 6 と同様に、全固体リチウム電池を構成した。以下にその詳細を示す。

まず、実施例 2 0 で得た LiMn_2O_4 を 350 メッシュ以下に粉碎した。この LiMn_2O_4 粉末、実施例 5 で得た固体電解質粉末、および電子伝導性物質としての黒鉛粉末を重量比で 6 : 3 : 1 の割合で混合し正極材料を得た。

このようにして得た正極材料を用いた以外は、実施例 2 3 と同様の方法で電極成型体を構成し、この電極成型体を用いてリチウム電池を構成した。

また、比較のために、水素添加ブロック共重合体を加えることなくリチウム電池を構成し、さらに水素添加ブロック共重合体に代えてSEBSを用いて、リチウム電池を構成し、それらの特性を評価した。

その結果、本発明により固体電解質層、正極層のいず

れかに水素添加ブロック共重合体を加えたりチウム電池は、水素添加ブロック共重合体を加えなかつたりチウム電池に比べてわずかに高い内部インピーダンスを示すものの、その値は $1\text{ k}\Omega$ 以下であり、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。また、SEBSを用いたリチウム電池は、充電後の内部インピーダンスが $2\text{ k}\Omega$ 以上の高い値を示し、また充放電サイクルにともなう低下は少ないものの放電容量も小さなものとなっていた。

実施例 40

負極活物質として、実施例 36 で用いたインジウムに代えて天然黒鉛を用いた電極成型体を用いた以外は実施例 36 と同様の方法で、本発明による全固体リチウム電池を構成した。以下にその詳細を示す。

負極材料としては、天然黒鉛と実施例 36 で得たりチウムイオン伝導性固体電解質を重量比で 9 : 1 の割合で混合したものをを用いた。この負極材料を用い実施例 23 と同様の方法で電極成型体を得た。

このようにして得た負極成型体、実施例 23 で得た正極成型体ならびに実施例 5 で得たりチウムイオン伝導性固体電解質成型体を用い、実施例 36 と同様の方法でリチウム電池を構成した。

また、比較のために、水素添加ブロック共重合体を加えることなくリチウム電池を構成した。

このようにして構成したリチウム電池を、 $300\text{ }\mu\text{A}$ の電流値で 4.2 V まで充電した。充電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法（印加交流電圧 10 mV 、交流周波数 1 Hz ）により測定した後、 $300\text{ }\mu\text{A}$ の電流値で $2.5\text{ V}\sim 4.2\text{ V}$ の電圧範囲で充放電試験を行った。

その結果、本発明により水素添加ブロック共重合体を加えたリチウム電池は、水素添加ブロック共重合体を加えなかったリチウム電池に比べてわずかに高い内部インピーダンスを示すもののその値は $1\text{ k}\Omega$ 以下であり、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。

実施例 4 1

正極活物質、負極活物質、および電解質としては、実施例 3 6 中のリチウム電池 C と同様のものを用い、さらに正極の成型性を高めるためにステンレス鋼製のメッシュを用い、リチウム電池を構成した。

まず、正極活物質、固体電解質、および水素添加ブロック共重合体として、実施例 3 6 で用いた LiCoO_2 、 $0.01\text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63\text{ Li}_2\text{S} - 0.36\text{ SiS}_2$ 、および (H-2) を含むスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法により、構造体である開口率 80% のステンレス鋼製メッシュの開口部に充填した。その後、 100°C の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥し

た。その後、 $16\text{ mm } \phi$ の円盤状に打ち抜き、正極成型体を得た。

このようにして得た正極成型体を用い、実施例 36 中のリチウム電池 C と同様の方法でリチウム電池を構成した。

このようにして構成したリチウム電池の特性を実施例 36 と同様に評価したところ、充放電サイクルにともなう放電容量の低下は観測されず、さらに本実施例で得た構造体を用いたリチウム電池の内部インピーダンスは $480\ \Omega$ であり、実施例 36 中で同様に正極成型体を用いたリチウム電池 C に比べて低い内部インピーダンスを示した。また、放電容量も 14 mAh であり、リチウム電池 C に比べて大きなものとなっていることがわかった。

以上のように本発明によると、電池内部のイオン伝導を大きく阻害することなく、電極の成型性を高め、さらに電極中に構造体を入れることにより、より優れた電池特性を示すリチウム電池が得られることがわかった。

実施例 42

本実施例では、実施例 13 で得たプロトン伝導性固体電解質を用い、全固体電気化学素子としてエレクトロクロミック表示素子を構成した例について説明する。

エレクトロクロミック表示素子の表示極には酸化タングステン (WO_3) 薄膜を用いた。図 9 に示すように、透明電極として ITO 層 42 をスパッタ蒸着法により表面

に形成したガラス基板 4 1 上に、酸化タングステン薄膜 4 3 を電子ビーム蒸着法により形成した。

また、対極には以下の方法で得たプロトンをドーブした酸化タングステン ($H_xW O_3$) 薄膜を用いた。

まず、上記の表示極と同様に I T O 電極 4 6 を形成したガラス基板 4 5 上に、酸化タングステン薄膜を形成した。このガラス基板を塩化白金酸 ($H_2P t C l_6$) 水溶液中に浸漬し、水素気流中で乾燥させることにより、酸化タングステンをタングステンブロンズ ($H_xW O_3$) 4 7 とした。

エレクトロクロミック表示素子の電解質層は以下の方法で形成した。

まず、実施例 1 3 で得たリン酸をドーブしたシリカゲルに、(H - 1) のトルエン溶液を加えた。さらに、この電解質層は、エレクトロクロミック表示素子の反射板も兼ねるので、白色に着色させるために、アルミナ粉末をシリカゲルに対して重量比で 5 % の割合で加えた。この混合物をスラリー状となるまで混練し、ドクターブレード法により先に得た表示極の表面に $5.0 \mu m$ の厚さに塗布し電解質層とした。

このようにして得た電解質層を表面に形成した表示極に、先に得た対極を電解質層を覆うようにかぶせ、さらに減圧下で溶媒を揮発させた。その断面図を図 1 0 に示す。さらに、端面を紫外線硬化樹脂 5 0 で接着封止し、エレクトロクロミック表示素子を得た。図 1 0 中において

て、44は表示極、48は対極、49は電解質層であり、51、52はリード端子である。

このようにして得たエレクトロクロミック表示素子に、対極に対して表示極に -1 V の電圧を2秒印加し表示極を着色し、その後 $+1\text{ V}$ の電圧を2秒間印加し消色する作動サイクル試験を行った。その結果、10000サイクル経過後も性能の低下がなく発色・消色を行うことができた。

以上のように本発明によると、作動サイクル特性に優れたエレクトロクロミック表示素子が得られることがわかった。

以上の実施例においては、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、 $0.6\text{ Li}_2\text{S}-0.4\text{ SiS}_2$ 、 $0.01\text{ Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{ Li}_2\text{S}-0.36\text{ SiS}_2$ 、 $0.5\text{ Li}_2\text{S}-0.5\text{ P}_2\text{S}_5$ 、 $0.6\text{ Li}_2\text{S}-0.4\text{ B}_2\text{S}_3$ などのリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質について説明した。しかし、これらの固体電解質の各成分比の異なったもの、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ など実施例では説明しなかった他の硫化物を含むもの、 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ など他のハロゲン化リチウムを含むもの、また $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ などの擬4元系のものなど、あるいは Li_3N 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Sc}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{TiO}_3$ などの実施例では説明しなかった

他の結晶質のリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明はリチウムイオン伝導性固体電解質として、これら実施例で説明したものに限定されるものではない。

また、以上の実施例においては、リチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質として、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物あるいはフッ化黒鉛などについて説明したが、その他酸化銅あるいは硫化鉄などの実施例では説明しなかった他のリチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質を用いても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明はリチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質として、これら実施例で説明したものに限定されるものではない。

また、実施例においては、リチウムイオン伝導性の電解質として、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒に LiPF_6 または LiClO_4 を溶解した電解質を用いたリチウム電池について説明したが、その他 LiBF_4 などの実施例では説明しなかった支持塩を用いたもの、あるいはエチレンカーボネートなどの実施例では説明しなかった溶媒を用いた電解質を用いた場合も、同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明は、電解質としてこれら実施例で説明したものを用いたリチウム電池に限定されるものではない。

また、実施例においては、電子絶縁性構造体として、ポリエチレンメッシュ、ガラス繊維メッシュを用いたものについてのみ説明したが、その他の材質、例えばポリプロピレン、ポリエステル、セルロースなどのメッシュ、さらにはメッシュではなくこれらの不織布を用いても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明は電子絶縁性構造体として、ポリエチレンメッシュ、ガラス繊維メッシュに限定されるものではない。

また、実施例においては、電子伝導性の構造体として、ステンレス鋼メッシュを用いたものについてのみ説明したが、その他の材質、例えばチタンなどのメッシュ、さらにはメッシュではなくこれらの不織布を用いても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明は構造体として、これら実施例で説明したものに限定されるものではない。

産業上の利用可能性

以上のように本発明によれば、高いイオン伝導性と高い加工性を兼ね備えた固体電解質成型体、あるいは高い電極活性を持つ電極成型体を得ることができ、さらにこれら固体電解質成型体、電極成型体を用いることで、優れた作動特性を示す電気化学素子を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) 1, 2-ビニル結合含量が15%以下であるポリブタジエンからなるブロックと、(B) ブタジエン50~100重量%と他の単量体0~50重量%からなり、かつブタジエン部の1, 2-ビニル結合含量が20~90%であるブタジエン(共)重合体からなるブロックとからなり、かつ(A)/(B)=5/95~70/30重量%である直鎖または分岐状のブロック共重合体を水素添加した水素添加ブロック共重合体、および固体電解質からなることを特徴とする固体電解質成型体。
2. 固体電解質が、リチウムイオン伝導性固体電解質である請求項1記載の固体電解質成型体。
3. 固体電解質が、非晶質固体電解質である請求項1記載の固体電解質成型体。
4. 非晶質固体電解質が、リチウムイオン伝導性固体電解質である請求項3記載の固体電解質成型体。
5. リチウムイオン伝導性非晶質固体電解質が、硫化物を主体とする請求項4記載の固体電解質成型体。
6. リチウムイオン伝導性非晶質固体電解質が、ケイ素を含有する請求項5記載の固体電解質成型体。
7. 電子絶縁性の構造体を含む請求項1記載の固体電解質成型体。
8. (A) 1, 2-ビニル結合含量が15%以下であるポリブタジエンからなるブロックと、(B) ブタジエン

50～100重量%と他の単量体0～50重量%からなり、かつブタジエン部の1, 2-ビニル結合含量が20～90%であるブタジエン(共)重合体からなるブロックとからなり、かつ(A)/(B)=5/95～70/30重量%である直鎖または分岐状のブロック共重合体を水素添加した水素添加ブロック共重合体、および電極活物質を主体としてなることを特徴とする電極成型体。

9. 電極成型体が、リチウムイオン伝導性無機固体電解質を含む請求項8記載の記載の電極成型体。

10. リチウムイオン伝導性無機固体電解質が、硫化物を主体とした非晶質固体電解質である請求項9記載の電極成型体。

11. 電極成型体が、構造体を含む請求項8記載の電極成型体。

12. 構造体が、電子伝導性である請求項11記載の電極成型体。

13. 一对の電極と電解質層を具備し、前記一对の電極と電解質層の少なくとも一つが、(A)1, 2-ビニル結合含量が15%以下であるポリブタジエンからなるブロックと、(B)ブタジエン50～100重量%と他の単量体0～50重量%からなり、かつブタジエン部の1, 2-ビニル結合含量が20～90%であるブタジエン(共)重合体からなるブロックとからなり、かつ(A)/(B)=5/95～70/30重量%である直鎖または分岐状のブロック共重合体を水素添加した水素添加ブ

ロック共重合体を含有することを特徴とする電気化学素子。

FIG. 1

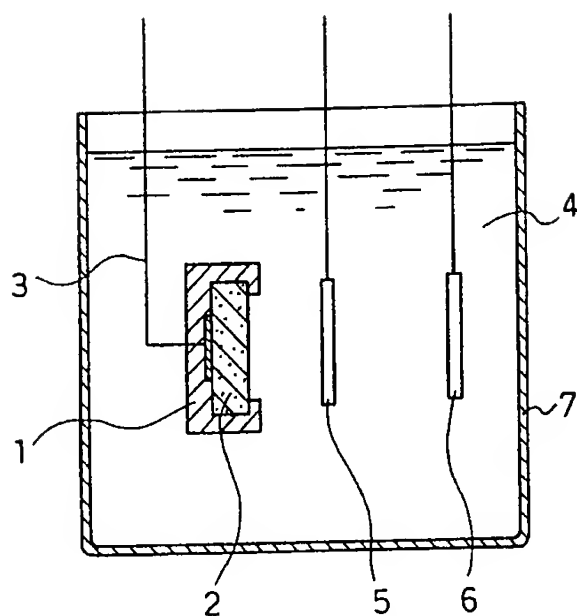


FIG. 2

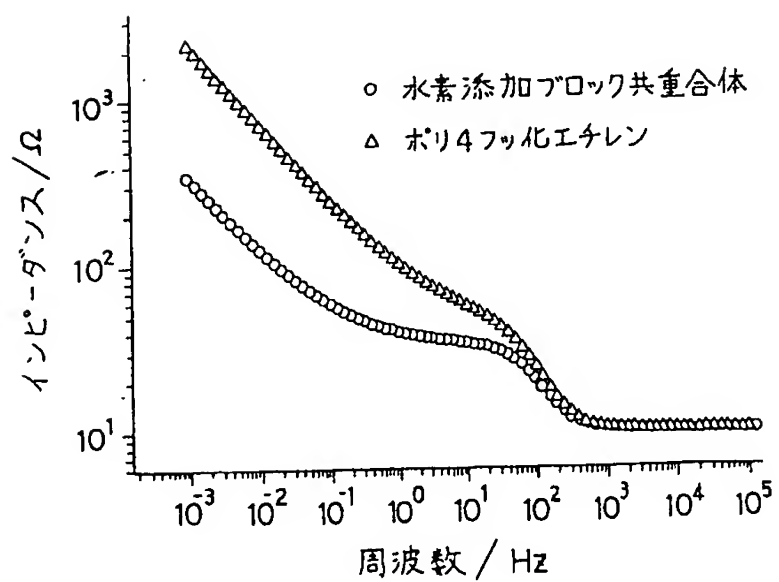


FIG. 3

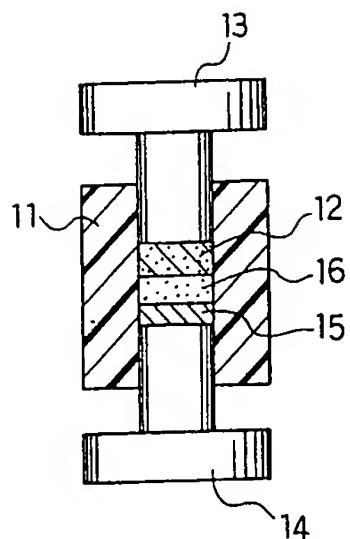


FIG. 4

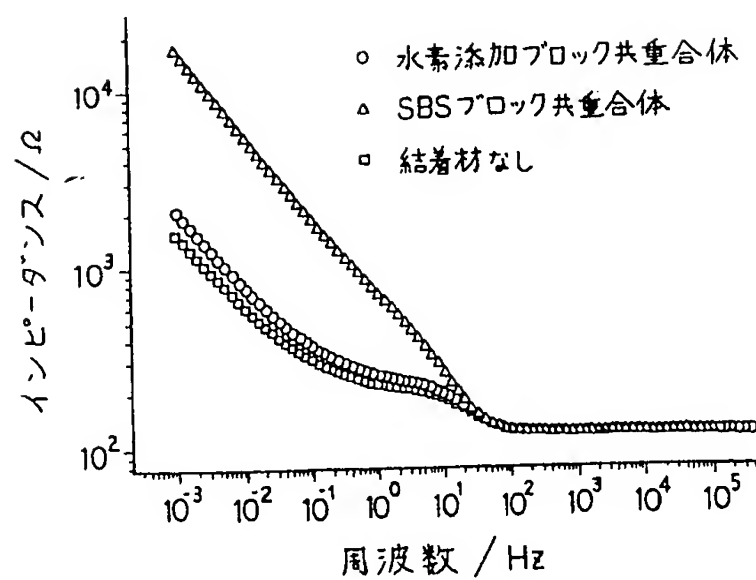


FIG. 5

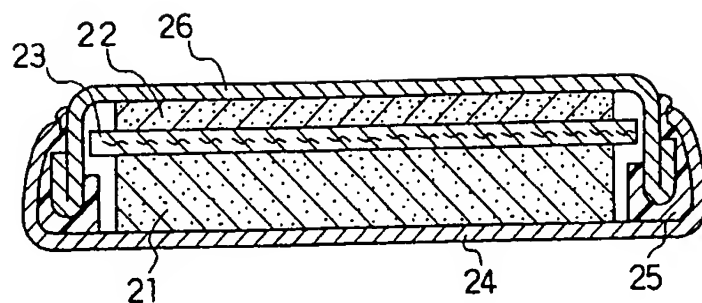


FIG. 6

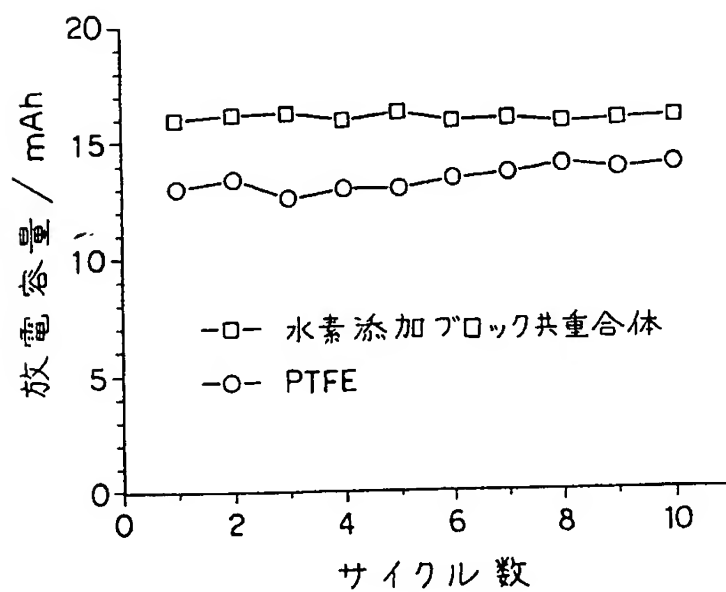


FIG. 7

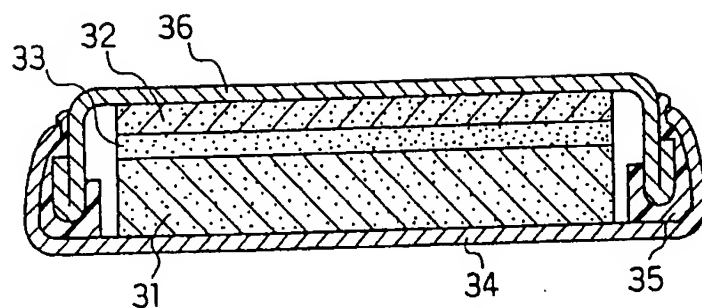


FIG. 8

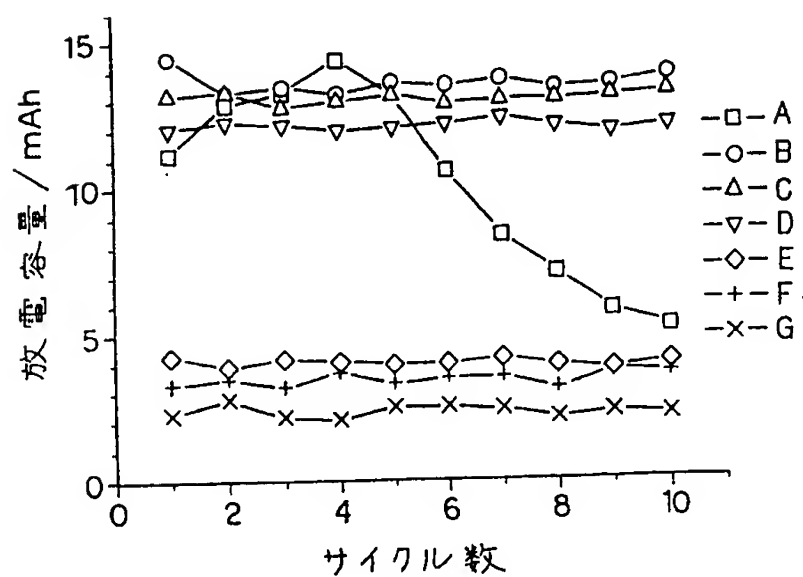


FIG. 9

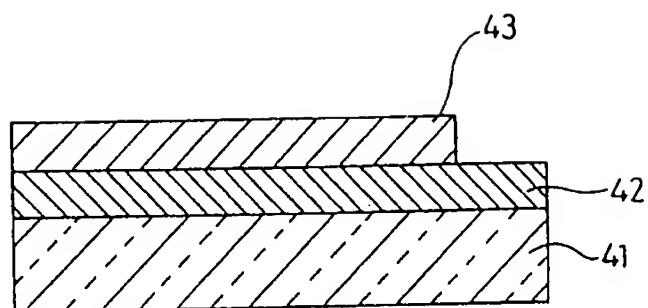
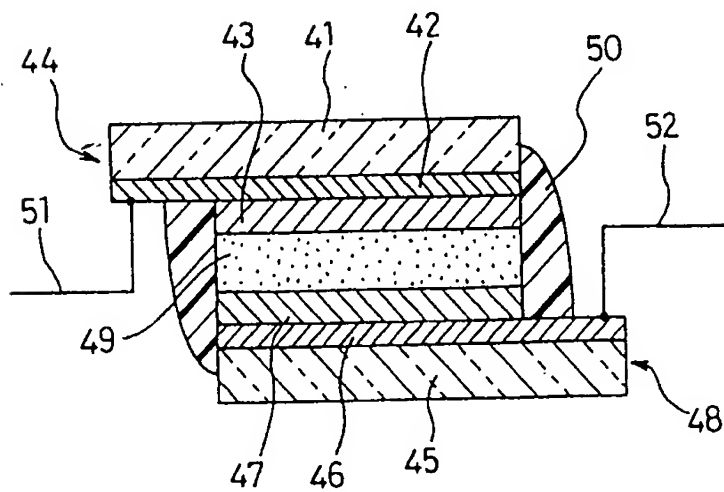


FIG. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ H01M10/36, 4/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ H01M10/36, 4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 63-181258, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 July, 1988 (26. 07. 88) (Family: none)	1-13
A	JP, 63-237361, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 3 October, 1988 (03. 10. 88) (Family: none)	1-13
A	JP, 1-260765, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 October, 1989 (18. 10. 89) (Family: none)	1-13
A	JP, 2-61912, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 1 March, 1990 (01. 03. 90) (Family: none)	1-13
A	JP, 3-15170, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 January, 1991 (23. 01. 91) (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
 30 November, 1998 (30. 11. 98)

 Date of mailing of the international search report
 15 December, 1998 (15. 12. 98)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03912

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-20906, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 January, 1991 (29. 01. 91) (Family: none)	1-13
A	JP, 4-342752, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 30 November, 1992 (30. 11. 92) (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/03912

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ H01M 10/36, 4/62

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁸ H01M 10/36, 4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1998年
日本国登録実用新案公報 1994-1998年
日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 63-181258; A (旭化成工業株式会社), 26. 7 月. 1988 (26. 7. 88), (ファミリーなし)	1-13
A	J P, 63-237361, A (松下電器産業株式会社), 3. 1 0月. 1988 (03. 10. 88), (ファミリーなし)	1-13
A	J P, 1-260765, A (松下電器産業株式会社), 18. 1 0月. 1989 (18. 10. 89), (ファミリーなし)	1-13
A	J P, 2-61912, A (日本合成ゴム株式会社), 1. 3月. 1990 (01. 03. 90), (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
30. 11. 98

国際調査報告の発送日

15.12.98

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

種 村 慈 樹

印

4 K 7 6 2 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3434

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 3-15170, A (松下電器産業株式会社), 23. 1 月. 1991 (23. 01. 91), (ファミリーなし)	1-13
A	J P, 3-20906, A (松下電器産業株式会社), 29. 1 月. 1991 (29. 01. 91), (ファミリーなし)	1-13
A	J P, 4-342752, A (日本合成ゴム株式会社), 30. 1 1月. 1992 (30. 11. 92), (ファミリーなし)	1-13